Physikalische Zeitschrift

Begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgegeben von

Prof. Dr. **P. Debye** in Leipzig und Prof. Dr. **R. Seeliger** in Greifswald

---

VIERUNDDREISSIGSTER JAHRGANG
1933

Mit 7 Tafeln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1933

530.5
P 5691
v. 34
WITHDRAWN
from
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.
Printed in Germany.

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1 — 1. Januar 1933 — Redaktionsschluß für Nr. 3 am 14. Januar 1933. — 34. Jahrgang

INHALT:

Zusammenfassende Berichte:

V. Weisskopf, Die Breite der Spektrallinien in Gasen. S. 1.

Originalmitteilungen:

R. Schulze, Optische und lichtelektrische Untersuchungen an dünnen Metallschichten. S. 24.

D. Gábor, Die Ausbildung der Maxwellverteilung im Langmuirschen Plasma. S. 38.

C. Wieselsberger, Ein Apparat zur Demonstration überlagerter Strömungen. S. 46.

Vorträge u. Diskussionen des VIII. Deutschen Physikertages in Bad Nauheim, vom 20.–24. September 1932:

W. Meißner u. H. Scheffers, Präzisionsbestimmung der magnetischen Momente von Kalium und Lithium im Hinblick auf ihr magnetisches Kernmoment. I. S. 48.

Besprechungen:

W. Schlenk und E. Bergmann, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. I. S. 54.

Erkenntnis. Hrsg. von R. Carnap und H. Reichenbach. I, 2–4. II, 2–3. S. 54.

G. Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. S. 54.

H. Dingler, Geschichte der Naturphilosophie. S. 55.

O. v. Miller, Nach eigenen Aufzeichnungen, Reden und Briefen. Bearb. von Walther von Miller. S. 55.

E. Schrödinger, Über Indeterminismus in der Physik. Ist die Naturwissenschaft milieubedingt? S. 55.

H. Zeise, Repertorium der physikalischen Chemie. S. 56.

Angebote. S. 56.

ZUSAMMENFASSENDE BERICHTE.

Besorgt von R. Seeliger.

Die Breite der Spektrallinien in Gasen.

Von Viktor Weisskopf.

Inhaltsverzeichnis.

I. Kapitel: Allgemeines.
II. Kapitel: Linienbreiten am isolierten Atom.
1. Die natürliche Linienbreite.
2. Dopplerbreite.
3. Messung der natürlichen Breite und der Dopplerverbreiterung.
III. Kapitel: Interatomare Wechselwirkungen.
1. Einleitung.
2. Stoßdämpfung.
3. Experimentelles Material zur Stoßdämpfung.
4. Asymmetrien und Verschiebungen.
5. Kopplungsbreite.
6. Starkeffektverbreiterung.
Literaturverzeichnis.

I. Kapitel.
Allgemeines.

Im vorliegenden Bericht sollen die wichtigsten Faktoren, die zu einer Verbreiterung der Spektrallinien in Gasen führen, in möglichst einheitlicher Weise zusammengestellt werden. Das Hauptgewicht ist auf die Darstellung der Theorien gelegt, das experimentelle Material wurde im allgemeinen nur im Hinblick auf die Theorie behandelt; es wird daher in dieser Hinsicht keine Vollständigkeit beansprucht. Es zeigt sich, daß man fast alle Linienverbreiterungen in Gasen zwanglos und in einheitlicher Weise den heutigen theoretischen Vorstellungen eingliedern kann.

Als Ursachen für die Verbreiterung der Spektrallinien, die nach der Bohrschen Frequenzbedingung unendlich scharf sein müßten, werden im allgemeinen angegeben:

1. Die Dämpfung des virtuellen Oszillators durch seine eigene Ausstrahlung; sie ruft die natürliche Linienbreite hervor.
2. Die Frequenzverschiebung durch die Bewegung des strahlenden Atoms auf Grund des Dopplereffekts.
3. Die gegenseitigen Beeinflussungen der Atome; man unterscheidet hier:
   a) die Lorentzsche Stoßdämpfung,
   b) die Verbreiterung und Verschiebung der Linien durch die Kraftfelder der Nachbaratome. Hierbei unterscheidet man wesentlich, ob die Nachbaratome Fremdatome oder gleichartige sind. Im letzteren Fall spricht man von
   c) der Kopplungsbreite.

Die angeführten Verbreiterungen treten meist gleichzeitig auf. Man kann jedoch fast immer Bedingungen herstellen, unter denen eine einzige Verbreiterungsart allein maßgebend ist, oder zumindest Frequenzgebiete innerhalb der Linie angeben, in denen im wesentlichen nur eine der Ursachen wirksam ist.

Es ist meistens notwendig, Absorptionslinien und Emissionslinien getrennt zu behandeln. In beiden Fällen hat die Dicke der betrachteten Gasschicht einen entscheidenden Einfluß auf die Linienform. Die Stärke der Absorption ist bestimmt durch den Absorptionskoeffizienten $\varkappa$, der eine Funktion der Frequenz ω ist (wir verwenden stets die Kreisfrequenz, die Anzahl der Schwingungen in 2π Sekunden): Beim Durchlaufen einer Wellenlänge λ wird die Amplitude einer Welle der Frequenz ω auf den $e^{-2\pi\varkappa}$-ten Teil geschwächt. (Man muß beachten, daß die Größe $\lambda = \frac{c}{\omega n}$ noch vom Brechungsindex n abhängt, es ist daher angebracht, als Maß für die Absorption das Produkt $n\varkappa$ zu verwenden.) Die Absorption (Verhältnis von absorbierter zu einfallender Energie) einer Schicht der Dicke l im Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$ ist bei senkrechter Inzidenz:

$$A(\omega)\,d\omega = \left(1 - e^{-\frac{4\pi n\varkappa}{\lambda_0} l}\right) d\omega; \quad \lambda_0 = \frac{c}{\omega}. \qquad (1)$$

Für kleine l, also für unendlich dünne Schicht, ist die Absorption proportional zu $n\varkappa$.

Es ist praktisch, auch die Emissionslinienform auf unendlich dünne Schichten zu reduzieren, da endliche Schichtdicken die Linienform durch Reabsorption ändern. Wir schreiben dann die ausgestrahlte Intensität im Frequenzintervall zwischen ω und $\omega + d\omega$: $J_E(\omega)\,d\omega$. Im folgenden sei unter der Absorptions- oder Emissionslinienform, wenn nicht anders angegeben, stets die Form bei unendlich dünner Schicht verstanden. Oft ist für die Theorie der Linienbreiten der absolute Wert der Intensität nicht so wichtig wie das Verhältnis der Intensitäten in verschiedenen Frequenzen. Wir verstehen dann unter relativer Intensitätsverteilung in Absorption oder Emission eine Funktion von ω, die bis auf eine Konstante den Verlauf von $n\varkappa$ bzw. J_E wiedergibt. Man wählt die Konstante meistens so, daß die Gesamtintensität, das Integral über alle Frequenzen, gleich eins wird. Da die meisten Verbreiterungen keinen Einfluß auf die Gesamtintensität der Linie haben, kann man diese stets aus den Einsteinschen Koeffizienten entnehmen.

Die Emissionslinienform J_E hängt von den Anregungsbedingungen ab. Geschieht die Anregung z. B. durch Lichteinstrahlung, so hängt bei Fortfall aller Störungen (Dopplereffekt, Stöße) die Emissionslinie ganz von der Form der eingestrahlten Linie ab. Interessant ist daher nur die Form J_E, die bei thermischer Anregung entsteht, oder bei solcher, die der thermischen Anregung äquivalent ist, wie z. B. die Anregung durch ein im Frequenzintervall der Linie gleichmäßig kontinuierliches Spektrum oder in der Gasentladung usw.

In sehr vielen Fällen ist die Frequenzabhängigkeit von $n\varkappa$ und J_E dieselbe, beide Funktionen sind proportional zueinander. Man kann dies aus dem Kirchhoffschen Gesetz begründen, wenn man zeigen kann, daß die Herstellung des thermischen Gleichgewichts an dem Verlauf der Funktionen nichts ändert. Für gewöhnliche Absorptionsversuche ist das thermische Gleichgewicht sicher nicht vorhanden, so daß das Kirchhoffsche Gesetz nicht direkt anwendbar ist.

Wir setzen voraus, daß sich in der nächsten Nachbarschaft der Spektrallinie keine andere Linie befindet, so daß die Probleme, die bei eng aneinanderliegenden Linien entstehen, aus der Betrachtung ausgeschlossen werden. Die Funktionen J_E und $n\varkappa$ oder kurz $J(\omega)$ haben an der Stelle ω_0 ein ausgeprägtes Maximum und fallen auf beiden Seiten rasch ab. Man definiert die Halbwertsbreite einer Linie durch die Gleichung

$$J(\omega_0 \pm \delta) = \frac{1}{2} J(\omega_0). \qquad (2)$$

Bei einer unsymmetrischen Linie erhält man zwei Halbwertsbreiten, eine violette und eine rote, je nach dem Vorzeichen + oder — in (2). Wenn man die Halbwertsbreite im Wellenlängenmaß ausdrückt, erhält man

$$\delta^\lambda = \frac{2\pi c}{\omega_0^2}\,\delta. \qquad (3)$$

Die wirkliche Breite der beobachteten Linie kann bedeutend größer sein als δ, da die Halbwertsbreite ausdrücklich nur für die auf unendlich dünne Schicht reduzierte Linienform definiert ist. Viele Autoren verstehen unter Halbwertsbreite den Abstand δ' der beiden Frequenzen, für die die Intensität J auf die Hälfte gesunken ist. Für eine symmetrische Linie gilt dann $\delta' = 2\delta$.

Die beiden häufigsten Linienformen sind die sog. Dispersionsform

$$J(\omega) = \frac{C \cdot \delta}{(\omega_0 - \omega)^2 + \delta^2} \qquad (4)$$

und die Dopplerform (s. Fig. 1)

$$J(\omega) = \frac{C'}{\delta} e^{-\frac{\ln 2}{\delta^2}(\omega_0 - \omega)^2}. \qquad (5)$$

Die Konstanten C und C' sind so gewählt, daß die Gesamtintensität nicht mehr explizit von der Halbwertsbreite δ abhängt.

Die experimentelle Messung der Linienform läßt sich auf zwei Weisen durchführen. Die erste Methode ist die unmittelbare photometrische Ausmessung am Linienbild eines Spektrographen von hoher Dispersion. Wir nennen sie die direkte Methode. Die zweite – die indirekte Methode – kann angewendet werden, wenn der Verlauf der Linienform im allgemeinen theoretisch bekannt ist und es sich nur darum handelt, die Konstanten des Verlaufs festzustellen. In diesem Fall genügt die Messung der Gesamtabsorption des Lichtes einer Lichtquelle mit bekannter Intensitätsverteilung in einer Schicht des zu untersuchenden Gases. Es sei $J_E(\omega)$ der Intensitätsverlauf in der Lichtquelle, $\varkappa(\omega)$ der Absorptionskoeffizient des absorbierenden Gases

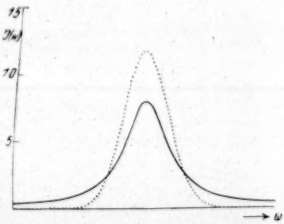

Fig. 1. Dispersions- (——) und Dopplerverteilung (·····) bei gleicher Halbwertsbreite und Gesamtintensität.

und l die Dicke der Schicht. Dann ist die gesamte Absorption – das Verhältnis der absorbierten zur auftreffenden Intensität –:

$$A = \frac{\int J_E(\omega)\left(1 - e^{-\frac{4\pi n \varkappa(\omega)}{l_0} l}\right) d\omega}{\int J_E(\omega)\, d\omega}. \qquad (6)$$

Die Größe A wird eine Funktion von l und den Konstanten sein, die den Verlauf von J_E und $n\varkappa$ bestimmen. Sind ein Teil der Konstanten bekannt, so kann man die anderen durch Messung von A bei verschiedenen Schichtdicken bestimmen (36) (50) (77) (59)[1]).

Wenn die Lichtquelle kontinuierliches Spektrum hat, so daß man im Frequenzgebiet der Absorptionslinie $J_E = \text{const.}$ setzen darf, nennt man A die Gesamtabsorption der Spektrallinie [Ladenburg und Reiche (36)]. Andererseits kann man als Lichtquelle eine leuchtende Schicht desselben Mediums, das absorbiert, nehmen; man erhält dann eine Absorption der Spektrallinie in sich selbst: die sogenannte Linienabsorption. Man findet die Abhängigkeit der Gesamt- und Linienabsorption von den Konstanten für Doppler- und Dispersionsverteilung bei Ladenburg und Levy (36a) sehr übersichtlich tabelliert.

Andere ebenso indirekte Methoden zur Bestimmung der Linienbreite beruhen auf den magnetooptischen Effekten in der Nähe der Spektrallinie [siehe z. B. Schütz (56)]. Die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld hängt bei gegebener Linienform in leicht berechenbarer Weise von deren Breite ab. Da die Annahmen über die Linienform der Emissionslinien und Absorptionslinien nie ganz genau zutreffen können, haften diesen indirekten Methoden von vornherein Fehlerquellen an, die das Resultat stark verfälschen können.

Man kann zwei Gruppen von Linienverbreiterungen unterscheiden. Im Kapitel II werden die Breiten behandelt, die bereits an der Strahlung eines isolierten Atoms auftreten; sie sind daher von der Gasdichte unabhängig. Kapitel III enthält die dichteabhängigen Breiten, die durch die gegenseitigen Beeinflussungen der Atome entstehen.

II. Kapitel.

Linienbreiten am isolierten Atom.

§ 1. Die natürliche Linienbreite.

Auf Grund der klassischen Theorie erfährt ein harmonisch schwingender elektrischer Dipol eine Dämpfung durch Energieausstrahlung. Die Energie des Oszillators nimmt mit einer e-Potenz ab:

$$E = E_0 e^{-\gamma t}, \qquad (1)$$

wobei

$$\gamma = \frac{2}{3}\frac{e^2}{mc^3}\omega_0^2, \qquad (2)$$

ω_0 ist die Eigenfrequenz des Oszillators. Diese Dämpfung hat zur Folge, daß die Ausstrahlung nicht rein monochromatisch ist. Die Fourieranalyse der Amplitude

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{\gamma}{2}t}\cos(\omega_0 t + \varphi)$$

ergibt als Fourierkoeffizienten

$$A(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} a(\omega) e^{i\omega t} d\omega$$

$$a(\omega) = \frac{A_0}{4\pi}\left[\frac{e^{i\varphi}}{i(\omega-\omega_0) - \frac{\gamma}{2}} - \frac{e^{-i\varphi}}{i(\omega+\omega_0)+\frac{\gamma}{2}}\right].$$

In der Nähe der Linienmitte darf man den zweiten Faktor gegen den ersten streichen, so daß

1) Die Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende des Berichts.

man als relativen Intensitätsverlauf in der Strahlung eines Oszillators

$$J_E(\omega) = \frac{\gamma}{2\pi} \frac{1}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \qquad (3)$$

erhält.

Um die Form der natürlichen Absorptionslinie zu berechnen, betrachten wir eine Anzahl gleichartiger Oszillatoren mit der Dichte N pro ccm. Die Dichte muß selbstverständlich so gering sein, daß die gegenseitigen Beeinflussungen der Oszillatoren zu vernachlässigen sind.

Die Oszillatoren werden dann durch die einfallende Lichtwelle der Frequenz ω zu erzwungenen Schwingungen angeregt, deren Amplitude durch

$$A_\kappa(t) = \frac{e\frac{F}{m}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} \sin(\omega t + \varphi_k) \sim \frac{\frac{eF}{2m\omega_0}}{\omega_0 - \omega + i\frac{\gamma}{2}} \sin(\omega t + \varphi_k)$$

gegeben ist, wobei $F \sin(\omega t + \varphi_k)$ die Feldstärke am Ort des k-ten Oszillators ist. Wir verwenden stets Näherungen, die nur in der Umgebung von ω_0 gültig sind. Für die in einer Sekunde geleistete Arbeit W der erzwingenden Kraft erhält man im Mittel

$$W = \frac{\frac{e^2F^2}{2\omega_0 m} \omega \cdot \frac{\gamma}{2}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2}.$$

Mit $N\,dx$ multipliziert, ergibt dies die pro Sekunde in einem Flächenelement der Fläche 1 und der Dicke dx entnommene Energie. Diese muß gleich der Abnahme des Energieflusses S durch dieses Element sein:

$$-\frac{dS}{dx} = NW.$$

Es ist nun

$$S = \frac{F^2 c}{8\pi}, \quad \text{wobei} \quad F = F_0 e^{-\frac{2\pi}{\lambda_0} n\kappa x}$$

für eine in der x-Richtung fortschreitende Welle mit dem Absorptionskoeffizienten $\varkappa(\omega)$, der sich daraus zu

$$n\varkappa = \frac{\frac{2\pi e^2}{\omega_0 m} N \frac{\gamma}{2}}{(\omega_0 - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} \qquad (4)$$

ergibt. $n\varkappa$ ist proportional zu $J_E(\omega)$.

Die natürliche Halbwertsbreite δ_n ist somit nach der klassischen Theorie gleich $\frac{\gamma}{2}$. Da γ nach (1) für die Stärke der Energieabgabe an das Strahlungsfeld maßgebend ist, wird die klassische natürliche Linienbreite proportional zur Linienintensität. Drückt man die Halbwertsbreite in Wellenlängenmaß aus,

$$\delta_n^\lambda = \frac{2\pi c}{\omega^2} \frac{\gamma}{2} = 0{,}6 \cdot 10^{-4} AE \qquad (5)$$

so wird sie unabhängig von λ und hat somit für alle Spektrallinien denselben Wert.

Um die natürliche Linienbreite in die Quantentheorie einzugliedern, wurden zwei verschiedene Wege gegangen. Die ältere Quantentheorie versuchte die Abklingung des Oszillators korrespondenzmäßig mit der Übergangswahrscheinlichkeit in Verbindung zu bringen. Die klassische Abklingungszeit beträgt nach (1) $\tau = \frac{1}{\gamma}$. Sie soll der mittleren Lebensdauer des Atoms im oberen Niveau der Spektrallinie entsprechen. Deshalb liegt es nahe, die Formeln (3) und (4) für die Linienformen zu übernehmen und an Stelle der klassischen Größe γ den reziproken Wert der mittleren Lebensdauer zu setzen.

Dieses Resultat steht aber im Widerspruch mit den quantenmechanischen Überlegungen auf Grund der Diracschen Lichttheorie. Diese liefert eine Breite, die sich aus folgendem Bild ergibt [Slater (60), Weißkopf u. Wigner (71)]: Die Energieniveaus eines Atoms werden nicht als unendlich scharf angenommen. Das diskrete Termspektrum soll als ein kontinuierliches Spektrum aufgefaßt werden, dessen Gewichtsverteilung so beschaffen ist, daß das Hauptgewicht auf die nächste Umgebung der Termschwerpunkte konzentriert ist [s. (11)]. Dann wird einem Übergang zwischen zwei Termen kein scharfer Frequenzwert mehr entsprechen, wir erhalten eine endliche Linienbreite.

Die Unschärfe der Terme ist durch die Heisenbergsche Unbestimmtheitsrelation zwischen Energie und Zeit sehr verständlich geworden. Die mittlere Lebensdauer τ eines Terms T muß eine Unbestimmtheit im Frequenzmaß von der mittleren Größe $\Delta T \sim \frac{1}{\tau}$ zur Folge haben. Es ist daher naheliegend, die Gewichtsverteilung der Termwerte T (im Frequenzmaß) in der Umgebung des n-ten Termschwerpunktes T_n analog zu (3) und (4) folgendermaßen anzusetzen:

$$G_n(T) = \frac{\gamma_n}{2\pi} \frac{1}{(T_n - T)^2 + \left(\frac{\gamma_n}{2}\right)^2}.$$

Der Faktor $\frac{\gamma_n}{2\pi}$ ist so gewählt, daß die Summe der Gewichte über ein Niveau eins ergibt. γ_n soll gleich dem reziproken Wert $\frac{1}{\tau_n}$ der mittleren Lebensdauer des n-ten Terms sein. Es wird daher gelten

$$\gamma_n = 3 \sum_m' f_{nm} \frac{g_m}{g_n} \cdot \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{nm}^2}{mc^3}, \quad \omega_{nm} = T_n - T_m \quad (6)$$

wenn f_{nm} die Zahl der Dispersionselektronen für den Übergang $n \to m$ ist und g_n, g_m die Vielfachheiten der Niveaus n und m sind. Die Summe ist über alle Niveaus m zu erstrecken, die tiefer als n liegen. Die Angabe des Niveaus bestimmt somit die Energie des Atoms nicht genau, $G_n(T)\,dT$ gibt dann die Wahrscheinlichkeit an, daß der Term zwischen T und $T + dT$ liegt.

Wenn nun bei einem Sprung vom Niveau n zum Niveau n' genau die Energiedifferenz vor und nach dem Sprung ausgesendet wird, so wird für die Breite der Spektrallinie $n \to n'$ die Breite beider Niveaus maßgebend sein. Eine einfache Überlegung zeigt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Emission der Frequenz ω beim Sprung $n \to n'$ durch

$$J(\omega) = \int_0^\infty G_n(T)\, G_{n'}(T - \omega)\, dT$$

$$J(\omega) = \frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2\pi} \cdot \frac{1}{(\omega_{nn'} - \omega)^2 + \left(\frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2}\right)^2}$$

gegeben ist, wobei $\omega_{nn'}$ die Bohrsche Frequenz des Überganges $n \to n'$ ist. Wir erhalten also wieder Dispersionsverteilung als Linienform mit der Halbwertsbreite

$$\delta_n = \frac{\gamma_n + \gamma_{n'}}{2}. \quad (7)$$

Sie ist die Summe der Breiten des Anfangs- und des Endniveaus und läßt sich mit Hilfe von (6) aus den Atomdaten berechnen. Eine Linie mit schwacher Übergangswahrscheinlichkeit kann somit im Gegensatz zur klassischen Theorie relativ sehr breit sein, wenn nur von einem ihrer Niveaus starke Übergänge möglich sind.

Haben wir eine Resonanzlinie vor uns, deren unteres Niveau n' – der Grundzustand – wegen seiner unendlichen Lebensdauer keine Breite besitzt und von deren oberem Niveau n nur der betrachtete Resonanzübergang möglich ist, so können wir nach (6) schreiben

$$\delta_n = C \cdot \frac{\gamma}{2}, \quad C = 3 f_{nn'} \frac{g_{n'}}{g_n}, \quad (8)$$

wobei C ein Faktor ist, mit dem man die klassische Linienbreite multiplizieren muß, um die quantentheoretische zu erhalten. Für beide Natrium-D-Linien wird er gerade fast gleich 1.

Die vorhergehenden Betrachtungen sind nur dann richtig, wenn die Strahlungsdichte an der Stelle des Atoms nicht zu hoch ist. Dadurch, daß die Strahlung Absorption und erzwungene Emission hervorbringt, verkürzt sie die mittleren Lebensdauern der Niveaus und vergrößert somit ihre Breite. Auch der Grundzustand hat dann nicht mehr unendliche Lebensdauer. Jedoch sind diese Effekte bei normalen Strahlungsdichten im sichtbaren Gebiet sehr klein. Sie verhalten sich zu der natürlichen Linienbreite im strahlungslosen Raum, wie die durch die Strahlung erzwungenen Übergangswahrscheinlichkeiten zu den spontanen. Man kann sie somit vernachlässigen, solange die Anzahl der angeregten Atome klein ist, gegen die der unangeregten, oder solange eine Proportionalität zwischen Strahlungsdichte und absorbierter Energie besteht. Die Strahlungsdichte müßte den Wert $\sigma(\omega) = \frac{2\hbar\omega^3}{\pi c^3}$ haben, um Verbreiterungen derselben Größe wie die natürliche Dämpfung hervorzubringen. Das würde für sichtbares Licht einer schwarzen Strahlung bei 30000° entsprechen.

Das hier verwendete Bild läßt noch nähere Schlüsse über die Frequenzen aufeinanderfolgender Sprünge eines Atoms zu. Das Atom möge sich in einem Niveau befinden, von dem es den Grundzustand in zwei Sprüngen erreichen kann (Fig. 2). Wenn bei dem ersten Sprung AB eine

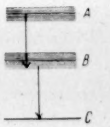

Fig. 2.

so hohe Frequenz emittiert wird, daß es auf einen Energiewert gelangt, der tiefer liegt als der Schwerpunkt des Terms B, so muß die darauf folgende Frequenz BC entsprechend kleiner sein als die im Mittel zu erwartende, da das Atom seine Energie innerhalb des Terms nicht ändern kann. Die Frequenzen aufeinanderfolgender Sprünge sind also nicht unabhängig voneinander; sie sind, wie man leicht sehen kann, so miteinander gekoppelt, daß die Unschärfe der Summe aller hintereinander ausgesendeten Frequenzen bloß bestimmt ist durch die Unschärfe des Ausgangsniveaus A. Dieses Ergebnis folgt im übrigen zwangsläufig aus dem Energiesatz, welcher verlangt, daß die Energieunschärfe am Anfang und am Schluß des Prozesses gleich sein

muß. Am Anfang ist sie durch die Breite des Anfangszustandes gegeben, am Schluß ist die Energie des Atoms scharf – es befindet sich im Grundzustand –, daher muß die Energie der Strahlung – die Summe der emittierten Frequenzen – die Unschärfe des Anfangszustandes haben.

Der Beweis, daß diese Überlegungen mit der Quantenmechanik in Übereinstimmung sind, kann mit Hilfe der Diracschen Theorie der Strahlung geführt werden [(71)]. Es soll hier nur in kurzen Zügen das Wesen der Methode wiedergegeben werden. Die Theorie betrachtet das Atom und das Strahlungsfeld als zwei quantenmechanische Systeme, die miteinander in schwacher Kopplung stehen, deren Form aus der Maxwellschen Theorie entnommen ist. Das Strahlungsfeld wird dargestellt durch unendlich viele unabhängige Oszillatoren, die die elektromagnetischen Eigenschwingungen des Hohlraums repräsentieren, in dem man sich das Atom eingeschlossen denkt. Durch das Vorhandensein der Kopplung sind die Energieniveaus des Atoms nicht mehr stationäre Zustände, die Wahrscheinlichkeit, das Atom in einem seiner Niveaus zu finden, ist dann eine Funktion der Zeit, und zwar eine abklingende e-Potenz der Form $e^{-\gamma t}$. Dann kann man mit einigen Vereinfachungen auf Grund der Störungstheorie berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit nach vollendeter Abklingung die einzelnen Hohlraumoszillatoren angeregt sein werden, in welchem Zustand also sich das Strahlungsfeld nach der Emission befindet. Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung auf die Oszillatoren verschiedener Frequenzen ergibt die natürliche Linienbreite in Übereinstimmung mit den abgeleiteten Resultaten.

Eine Ausnahme bilden jene Fälle, wo sich unter den aufeinanderfolgenden Energiestufen gleich große befinden (die Abweichungen dürfen nicht größer als die natürliche Linienbreite sein). Dann führt die Theorie zu anderen Resultaten als das Bild der unscharfen Niveaus. Dies trifft gerade beim harmonischen Oszillator zu[1]) [s. (72)]. Bei gewöhnlichen Atomen werden kaum zwei Energiestufen mit dieser Genauigkeit übereinstimmen. Nach dem anschaulichen Bild würde man beim Oszillator eine um so größere Halbwertsbreite erwarten, je höher das Ausgangsniveau ist, da die Übergangswahrscheinlichkeiten proportional zur Termnummer sind. Die Rechnung zeigt aber, daß die Halbwertsbreite überall dieselbe ist und mit der klassischen übereinstimmt.

Die Abweichungen entstehen in der Rechnung dadurch, daß man in diesen Ausnahmefällen nicht mehr jedes emittierte Quant einem bestimmten Atomsprung zuordnen kann; ein bestimmtes Lichtquant kann bei allen jenen Sprüngen entstanden sein, deren Energiedifferenz innerhalb der Linienbreite mit seiner Frequenz übereinstimmt. Die durch diese Unbestimmtheit entstehende Resonanz erfordert eine andere rechnerische Behandlung und führt zu den abweichenden Resultaten.

Es ist bemerkenswert, daß schon bei einem ganz schwach unharmonischen Oszillator das alte Bild wieder in Kraft tritt und daher die Linienbreite bei Übergängen von höheren Niveaus bedeutend größer ist als die des harmonischen Oszillators. Dieser Punkt wäre vielleicht einer experimentellen Prüfung zugänglich.

§ 2. Dopplerbreite.

Wenn ein Atom sich geradlinig mit der Geschwindigkeit v relativ zum Beobachter bewegt und dabei Licht der Frequenz ω_0 emittiert, erscheint die Frequenz um

$$\Delta\omega = -\omega_0 \frac{\xi}{c}$$

verschoben, wobei ξ die Komponente von v in der Beobachtungsrichtung ist. Nehmen wir an, daß die Atome eines Gases sämtlich genau monochromatisches Licht der Frequenz ω_0 aussenden, so werden wir infolge der thermischen Bewegung eine breite Linie beobachten. Nach dem Maxwellschen Verteilungssatz ist die Wahrscheinlichkeit, daß die Komponente ξ zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegt:

$$\sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}}\, e^{-\frac{\mu}{2RT}\xi^2}\, d\xi \qquad (10)$$

wobei R die Gaskonstante und m das Molekulargewicht ist. Die relative Intensitätsverteilung in der Linie wird dann durch

$$J(\omega) = \text{Const} \cdot e^{-\frac{\mu}{2RT}\frac{c^2}{\omega_0^2}(\omega_0-\omega)^2} \qquad (11)$$

gegeben sein. Wir erhalten eine Dopplerverteilung, deren Halbwertsbreite durch

$$\delta_d = \sqrt{ln\,2}\,\frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \qquad (12)$$

gegeben ist.

Genau dieselbe Linienform bekommt man selbstverständlich auch in Absorption, wenn man annimmt, daß die Atome nur auf eine scharfe Frequenz ω_0 ansprechen. In Wirklichkeit ist die Absorption und Emission der Atome wegen der natürlichen Linienbreite nicht streng monochromatisch, jedoch gibt (11) die Tatsachen angenähert wieder, da die Dopplerbreite bis tief ins ultraviolette Gebiet sehr viel größer ist als die natürliche Linienbreite. So ist für das schwere Quecksilberatom die

[1]) Hier vermutete schon Pauli im Jahre 1926 eine Abweichung. S. Geiger-Scheel, Handbuch der Physik, Bd. 23, S. 73.

Dopplerbreite der Linie $\lambda = 2537$ für 300° abs. $\delta_d = 1{,}34 \cdot 10^{-3}$ AE, also noch über 20mal größer als die natürliche Linienbreite. Sie erreicht erst bei der praktisch nicht herstellbaren Temperatur von 0,75° abs. die Größenordnung der Dämpfungsbreite.

Drücken wir die Dopplerbreite im Wellenlängenmaß aus:

$$\delta_d^\lambda = \sqrt{ln\,2}\,\frac{\lambda}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}}$$

so sieht man, daß sie gegen kürzere Wellen abnimmt. Da die natürliche Linienbreite im Wellenlängenmaß konstant bleibt, kann unsere Voraussetzung für sehr kurze Wellen nicht mehr zutreffen. Benützen wir wieder die Daten für das *Hg*-Atom, so ist der Dopplereffekt bei Zimmertemperatur bereits für eine Wellenlänge von 100 AE gleich der natürlichen Linienbreite $\delta_n^\lambda = 0{,}6 \cdot 10^{-4}$ AE. Wir dürfen daher umgekehrt im Röntgengebiet den Dopplereffekt neben der Dämpfungsbreite vernachlässigen. Auf dieser Grundlage versuchten auch Ehrenberg, Mark und Susich (9), (10) die natürliche Linienbreite an Röntgenstrahlen zu messen, jedoch ohne wesentlichen Erfolg, da unaufgelöste Feinstrukturen der Röntgenlinien eine scheinbare Breite vortäuschten.

Die genaue dopplerverbreiterte Linienform unter Berücksichtigung der natürlichen Linienbreite ergibt sich auf folgende Weise: Die natürliche Intensitätsverteilung (3) eines emittierenden Atoms erscheint bei Bewegung des Atoms um $\Delta = \frac{\xi}{c}\omega$ verschoben, so daß die Mitte der Linie nicht mehr bei ω_0, sondern bei $\omega_0 + \Delta$ liegt. Wir erhalten dann für die relative Intensität:

$$J(\omega) = \frac{\delta_n}{b\pi^{\frac{3}{2}}}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}}}{(\omega-\omega_0-\Delta)^2+\delta_n^2}\,d\Delta \qquad (13)$$

$$b = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} = \frac{1}{\sqrt{ln\,2}}\,\delta_d.$$

Die Konstanten sind so gewählt, daß die Gesamtintensität den Wert 1 hat. Die Absorptionslinie hat dieselbe Form. Δ ist dann jener Betrag, um den die eingestrahlte Frequenz ω für das Gasatom verschoben erscheint.

Ausdruck (13) stellt allgemein die Modifizierung einer Dispersionsverteilung durch den Dopplereffekt dar und ist daher von Bedeutung für die Kombination von Stoßdämpfung und Dopplerbreite, die auch im sichtbaren Gebiet gleiche Größenordnung haben können. Leider läßt sich das Integral nicht in einfacher Weise explizit auswerten. Für den Grenzfall $\delta_n \ll b$ bzw. $\delta_n \gg b$ geht $J(\omega)$ selbstverständlich in die reine Dopplerverteilung bzw. in die reine Dispersionsverteilung über. Wichtig ist noch der Grenzfall $|\omega - \omega_0| \gg b$, also der Rand der Linie, für den das Integral sich in eine gut konvergente Reihe entwickeln läßt. Wir nennen $\omega - \omega_0 = \Delta\omega$ und erhalten bis auf eine Konstante:

$$J(\Delta\omega) = \frac{\text{const}}{(\Delta\omega)^2+\delta_n^2}\int_0^\infty\left(1+\frac{3\,\Delta^2}{(\Delta\omega)^2+\delta_n^2}+\cdots\right)e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}}d\Delta$$

und nach durchgeführter Integration

$$J(\Delta\omega) = \frac{\text{const}}{(\Delta\omega)^2+\delta_n^2}\left(1+\frac{3}{2}\frac{b^2}{(\Delta\omega)^2+\delta_n^2}+\cdots\right). \qquad (14)$$

Für Frequenzgebiete, die von der Linienmitte so weit entfernt sind, daß $(\Delta\omega)^2 + \delta_n^2 \gg b^2$ ist, hat die Intensität Dispersionsverteilung und ist unabhängig von der Dopplerbreite. Die Abweichung von der Dispersionsverteilung sinkt schon bei $\Delta\omega \sim 12\,b$ unter 1 Proz.

Die Zusammensetzung von Doppler- und Dispersionsverteilung ist zuerst von Voigt behandelt worden (67). Obwohl Voigt recht umständliche Methoden verwendet, wird auch meist in der neuen Literatur auf seine Formeln zurückgegriffen. Er rechnet den komplexen Brechungsindex eines Gases aus, muß sich aber, um zu expliziten Resultaten zu kommen, auf geringe Dichten beschränken. Gerade unter diesen Umständen ist es aber erlaubt, Absorption und Emission additiv aus den Beiträgen der einzelnen Atome zu berechnen. Diese einfachere Rechnung führten Mandersloot (41) und Reiche (53) und auch Zemanski (77) durch. Eine sehr eingehende Diskussion der Integrals (13)[1]) findet man bei v. d. Held (22) und bei Pannekoek (52).

§ 3. Messung der natürlichen Breite und der Dopplerverbreiterung.

Die Messung der natürlichen Breite im sichtbaren Gebiet ist dadurch erschwert, daß sie von der bedeutend größeren Dopplerbreite völlig überlagert ist. Minkowski (47) versuchte daher an den *Na*-D-Linien den Intensitätsverlauf am Rande der Linie zu messen, wo nur mehr die Dispersionsverteilung maßgebend ist. Um in der großen Entfernung von der Linienmitte noch merkliche Absorption zu bekommen, benützt er ein Absorptionsrohr von 1 m Länge. Die Verwendung großer Dampfdichten zu diesem Zwecke würde andere Verbreiterungen nach sich ziehen (Stoßdämpfung und Kopplungsbreite). Werden die Dimensionen des Rohres so gewählt, daß das ganze Frequenzgebiet, in dem sich nach (14) der

[1]) Eine sehr übersichtliche Tabellierung des Integrals befindet sich in M. Bern, Optik; Springer 1933, S. 486.

Dopplereffekt noch bemerkbar macht, vollkommen absorbiert wird, so ist der ganze Verlauf der gemessenen Absorption nur durch die natürliche Dämpfung bestimmt. Man kann diese dann entweder durch direkte Ausmessung der Absorptionslinie oder nach (6) Kapitel I aus der Gesamtabsorption berechnen, die sich unter diesen Umständen nicht von der Gesamtabsorption ohne Dopplereffekt unterscheiden kann. Minkowski erhält für beide D-Linien $\delta_n = 0{,}63 \cdot 10^8$; aus Formel (8) folgt in guter Übereinstimmung $\delta_n = 0{,}64 \cdot 10^8$.

Die Messungen Minkowskis sind bei Drucken zwischen 0,0046 mm und 0,01 mm gemacht. Bei höheren Drucken zeigte sich eine Abweichung vom angegebenen Resultat; die Halbwertsbreite steigt dann mit wachsendem Druck. Minkowski deutete dies als Kopplungseffekt, wir werden es weiter unten als Stoßdämpfung erklären.

In ähnlicher Weise haben Schütz (56) und Weingeroff (74) aus magnetooptischen Effekten am Rande der D-Linie die natürliche Halbwertsbreite gemessen und bei genügend niedrigen Drucken in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Weiter fand Schütz (57) die natürliche Breite der blauen Cäsiumlinie zu 0,24 der klassischen Oszillatorenbreite; die relativ große Breite ist trotz des kleinen f-Wertes ($f = 2{,}7 \cdot 10^{-3}$) durch die von dem oberen Niveau ausgehenden starken Übergänge $7^2P - 7^2S$ und $7^2P - 5^2D$ hervorgerufen.

Zur Prüfung der quantentheoretischen Formel ist es aber vor allem notwendig, Übergänge zu untersuchen, die nicht zum Grundzustand führen, um die Zusammensetzung der beiden Niveaubreiten zu verifizieren. Dies hat Unsöld (66) an den Balmerlinien im Sonnenspektrum gemacht. In der Sonnenatmosphäre ist der Druck so gering, daß andere Verbreiterungen, außer der natürlichen Dämpfung und der Dopplerbreite, nicht in Betracht kommen; der Dopplereffekt macht sich wegen des langen Absorptionsweges nicht bemerkbar, aus demselben Grunde wie bei den Messungen Minkowskis. Die gefundenen Breiten sind, soweit die Genauigkeit ausreicht, in guter Übereinstimmung mit (7). Kürzlich hat Schütz (58) den Einfluß des unteren Niveaus auf die Breite an Neonemissionslinien bestimmt. Die stärkere der beiden Neonresonanzlinien ist ein $s_2 - p_0$-Übergang mit $\lambda = 736$ und mit $f \sim \frac{1}{5}$; die Lebensdauer des Resonanzniveaus s_2 ist infolge der hohen Frequenz des Überganges sehr kurz im Vergleich zu sichtbaren Übergängen. Schütz untersucht nun die Intensitätsverteilung in den sichtbaren Übergängen $p_i - s_i$, wobei die s_i bis auf das Resonanzniveau s_2 metastabile oder nur durch Interkombination schwach emittierende Zustände sind. Alle Übergänge zeigten Dopplerverteilung, nur die $p_i - s_2$-Linien hatten Dispersionsverteilung, verursacht durch die große Breite des Niveaus s_2.

Die ersten experimentellen Messungen der Dopplerbreite stammen von A. A. Michelson (45). Sie wurden von Schönrock (54) ausgewertet und mit der Theorie in Übereinstimmung gefunden. Diese und auch die Messungen von Fabry und Buisson (5) ergeben eine Halbwertsbreite proportional zu $\sqrt{\frac{T}{\mu}}$, soweit andere Verbreiterungsursachen vermeidbar sind. Bei höheren Dichten macht sich vor allem die Stoßdämpfung und bei den Wasserstofflinien die Starkeffektbreite bemerkbar.

Die Dopplerverbreiterung genügt ganz anderen Gesetzen, wenn die Bewegung der Atome nicht durch die Wärme verursacht ist. Blackett und Franck (3) haben z. B. eine starke Verbreiterung der Balmerlinien des Wasserstoffatoms gefunden, wenn die Anregung durch Elektronenstoß an H_2-Molekülen vor sich geht. Durch den Stoß werden die Moleküle in ein angeregtes und ein unangeregtes Atom dissoziiert, deren kinetische Energie gleich dem Überschuß der Stoßenergie über die Dissoziationsarbeit ist. Die Geschwindigkeit des angeregten Atoms ist dann im Mittel bedeutend größer als die mittlere thermische Geschwindigkeit, so daß die Emissionslinie besonders stark dopplerverbreitert sein wird. Die experimentellen Ergebnisse von Blackett und Franck bestätigen diese Deutung, obwohl eine quantitative Prüfung nicht möglich ist, da die Elektronenenergie beim Durchgang durch das Gas sehr stark streut. Sie erhalten eine temperaturunabhängige Breite von $\delta = 0{,}12$ AE (40 Volt mittlere Elektronenenergie, 0,06 mm Gasdruck), während die thermische Dopplerbreite 0,04 AE beträgt. Für schwächere Elektronenenergien macht sich eine geringe Temperaturabhängigkeit bemerkbar, da sich der thermische Effekt bereits merklich überlagert.

Genauere Aussagen über die Linienform kann man machen, wenn die Dissoziation der Moleküle nicht durch Elektronenstoß, sondern durch Licht hervorgerufen wird, da dann die dem Molekül übertragene Energie nach der $h\nu$-Beziehung genau bekannt ist. Die angeregten Dissoziationsprodukte haben dann in allen Richtungen dieselbe Geschwindigkeit v, so daß sämtliche Dopplerverschiebungen zwischen 0 und $\omega_0 \frac{v}{c}$ mit gleicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Die Linienform ist somit ein Rechteck mit der Breite $\omega_0 \frac{v}{c}$, das noch von der thermischen

Dopplerbreite überlagert ist. Diesen Fall haben Hogness und Franck (30) an NaJ-Dampf untersucht. Dieses Molekül wird durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in ein J-Atom und ein angeregtes Na-Atom zerlegt, dessen Leuchten die abnormale Breite zeigt.

Die Linienform konnte nicht gemessen werden.

III. Kapitel.

Interatomare Wechselwirkungen.

§ 1. Einleitung.

Im folgenden Kapitel werden die Verbreiterungen behandelt, die durch die gegenseitige Beeinflussung der Atome hervorgerufen werden; sie sind im Gegensatz zu den bisher behandelten Breiten sämtlich dichteabhängig. Die Emissionsstrahlung eines Atoms wird durch die Kraftfelder der Nachbaratome verändert; Frequenz und Amplitude sind infolgedessen nicht mehr zeitlich konstant. Es sei $A(t)$ und $\omega_0(t)$ die Amplitude und die Eigenfrequenz des Atoms als Funktionen der Zeit, dann ist die Schwingung des Oszillators im Atom, der diese Strahlung erzeugt, durch

$$A(t) \cdot e^{i\int_0^t \omega_0(\tau)\,d\tau} \qquad (1)$$

gegeben. Die relative Intensitätsverteilung $J_E(\omega)$ in der Strahlung ist dann durch die Fourieranalyse dieser Schwingung bestimmt:

$$J_E(\omega) = \text{const} \left| \int_0^T A(t)\, e^{i\int_0^t \omega_0(\tau)\,d\tau}\, e^{-i\omega t}\, dt \right|^2 . \qquad (2)$$

Wählen wir die Zeitspanne T, in der wir die Funktionen $A(t)$ und $\omega_0(t)$ verfolgen, genügend groß, so daß das Atom fast alle in diesem Gase möglichen Beeinflussungen erleidet, so wird die Intensitätsverteilung (2) im Mittel bei allen Atomen die gleiche sein und somit den allgemeinsten Ausdruck für die Emissionslinienform darstellen.

Wir behaupten, daß die Absorptionslinie die gleiche Form (2) hat, wenn die Wirkungen der Atome aufeinander dieselben sind, wie bei der Emission. Denken wir uns nämlich diese Wirkungen durch irgendwelche äußere Kräfte auf die Oszillatoren ersetzt, deren Einfluß temperaturunabhängig ist und stellen dann ein thermodynamisches Gleichgewicht her, so muß die durch diese äußeren Kräfte hervorgerufene Linienform bei Absorption und Emission die gleiche sein. Es läßt sich somit die Absorptionslinienform stets auf eine Emissionslinienform zurückführen, wenn man sich die Atome unter der Wirkung der gleichen Kraftfelder vorstellt.

Zur Feststellung der Linienform ist es also notwendig, die Veränderung der Eigenfrequenz ω_0 und der Amplitude A durch die Kraftfelder der Nachbaratome zu bestimmen. Es ist hier wichtig zu bemerken, daß die Linienform nicht nur durch die verschiedenen Werte gegeben ist, die die Eigenfrequenz ω_0 im Laufe der Zeit annimmt, etwa in der Weise, daß die Intensität $J(\omega)\,d\omega$ prop. zu der Häufigkeit ist, mit der ω_0 zwischen ω und $\omega + d\omega$ liegt, und noch prop. zum Quadrat der Amplitude ist, die die Schwingung in jenem Frequenzgebiet hatte. Die wirkliche Linienform, die man auf Grund der Fourieranalyse (2) des Schwingungsvorgangs (1) erhält, kann Frequenzen enthalten, die niemals Eigenfrequenz des strahlenden Oszillators waren.

Wenn sich jedoch ω_0 so langsam ändert, daß das Produkt aus den Änderungen $\Delta\omega_0$ und der Zeit $\Delta\tau$, in der sie vor sich gehen, klein gegen 1 ist, liefert die Fourieranalyse im wesentlichen nur solche Frequenzwerte, die ω_0 angenommen hat, mit einer Intensität, die ihrer Häufigkeit und dem Quadrat ihrer Amplitude entspricht. Wir definieren daher neben der Intensitätsverteilung (2) noch eine Häufigkeitsverteilung $H(\omega_0)$. $H(\omega_0)\,d\omega_0$ ist die relative Wahrscheinlichkeit, daß die Eigenfrequenz zwischen ω_0 und $\omega_0 + d\omega_0$ liegt, multipliziert mit dem mittleren Amplitudenquadrat in jenem Frequenzgebiet. Im allgemeinen ist die tatsächliche Linienform $J(\omega)$ ganz verschieden von $H(\omega_0)$, nur wenn die Bedingung $\Delta\omega_0 \Delta\tau \ll 1$ erfüllt ist, gilt $J(\omega) \sim H(\omega)$.

$H(\omega_0)$ gibt also die wirkliche Intensitätsverteilung bei unendlich langsamer Atombewegung an. $H(\omega_0)$ ist im wesentlichen nicht temperaturabhängig, da es für $H(\omega_0)$ keine Rolle spielt, ob die verschiedenen Werte von ω_0 schnell oder langsam aufeinanderfolgen. Eine schwache Temperaturabhängigkeit kann nur insofern entstehen, als durch die höheren Impulse während der Zusammenstöße stärkere Frequenzverschiebungen auftreten.

$J(\omega)$ ist hingegen offensichtlich im allgemeinen stark temperaturabhängig. Je rascher die Änderungen von ω_0 verlaufen, desto breiter wird die Intensitätsverteilung.

Es ist in den meisten Fällen leichter, $H(\omega_0)$ theoretisch zu bestimmen. Man hilft sich dann, indem man die Änderungen, die die Atombewegung hervorruft, abschätzt und hinzufügt.

Die Intensitätsverteilung (2) ist unter der Voraussetzung der klassischen Lichttheorie gewonnen. Wir zeigen im folgenden, daß auch die Quantenmechanik unter gewissen Voraussetzungen in derselben Fourierzerlegung führt [(69)]: Bei Bewegung eines Atoms in den Wirkungsbereichen anderer Atome verändern die Energieterme ihre Werte. Die Eigenfrequenz ω_0 des Atoms zur Zeit t ist dann durch die Differenz der beiden Terme, die der

Spektrallinie entsprechen, gegeben, unter der Voraussetzung, daß die Termänderung im Vergleich zu den Lichtschwingungen genügend langsam vor sich geht, was bei normalen Temperaturen zutrifft. Weiter setzen wir voraus, daß bei genügend schwacher Termänderung die Amplitude A nicht oder nur adiabatisch geändert wird, daß also keine Übertragungen der Anregungsenergie oder andere nichtadiabatische Prozesse stattfinden.

Wir müssen dann zeigen, daß das Atom die Intensitätsverteilung (2) emittiert. Die Schrödinger-Gleichung der Atomtranslation im Wirkungsfeld der Nachbaratome ist durch

$$\Delta\psi_n(E,\mathfrak{r}) + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V_n(\mathfrak{r}))\,\psi_n(E,\mathfrak{r}) = 0 \qquad (3)$$

gegeben, wenn man sich die anderen Atome festgehalten denkt. $\psi_n(E,\mathfrak{r})$ hängt von den Schwerpunktskoordinaten $\mathfrak{r}$, von der Translationsenergie E und vom Elektronenanregungszustand n ab. Ebenso hängt das Potential $V(\mathfrak{r})$ von n ab. Die Lichtintensität des Übergangs $n \to n'$ unter gleichzeitiger Änderung der Translationsenergie von E auf E' ist proportional zu

$$\left| \int q\,\varphi_n(q)\,\psi_n(E,\mathfrak{r})\,\overline{\varphi_{n'}(q)}\,\overline{\psi_{n'}(E',\mathfrak{r})}\,dq\,d\mathfrak{r} \right|^2$$

wo $\varphi_n(q)$ die Elektroneneigenfunktion des Atoms im n-ten Zustand ist und q die Elektronenkoordinaten sind. Die emittierte Frequenz bei diesem Übergang ist

$$\omega = \omega_{nn'} + \frac{2\pi}{h}(E - E'), \qquad (4)$$

wobei $\omega_{nn'}$ die Bohrsche Frequenz des Atomüberganges $n \to n'$ ist. Wir nehmen an, daß das Matrixelement

$$A_{nn'} = \int q\,\varphi_n(q)\,\overline{\varphi_{n'}(q)}\,dq$$

unabhängig von $\mathfrak{r}$ ist, auch an den Stellen veränderten Potentials. Diese Abnahme ist gleichbedeutend mit der vorhin gemachten über die Konstanz der Amplitude A. Dann ist die Intensität durch

$$J(\omega) = \text{const} \left| A_{nn'} \int \psi_n(E,\mathfrak{r})\,\overline{\psi_{n'}(E',\mathfrak{r})}\,d\mathfrak{r} \right|^2 \qquad (5)$$

gegeben, wobei ω durch (4) bestimmt ist. Wir zeigen nun, daß (5) mit (2) identisch ist. Zur Vereinfachung betrachten wir die Schrödinger-Gleichung (3) als eindimensional und nehmen außerdem an, daß das Atom nur durch die äußersten Schichten der Nachbaratome dringt. Gerade diese Passagen sind ja am häufigsten. Man kann dann (3) mit der Wentzel-Brillouinschen Näherungsmethode lösen und erhält:

$$\psi_n(E,x) = \frac{\text{const}}{\sqrt{p_n}}\, e^{-\frac{2\pi i}{h}\int_0^x p_n\,dx}, \quad p_n = \sqrt{2m(E - V_n(x))}$$

x sei die Koordinate des Atomschwerpunktes. Gleichung (5) wird dann zu

$$J(\omega) = \text{const} \left| \int \frac{1}{\sqrt{p_n p_{n'}}}\, e^{\frac{2\pi i}{h}\int_0^x (p_{n'} - p_n)\,dx}\,dx \right|^2.$$

Dies ist identisch mit (2), wenn man setzt: $dx = v\,dt$, $(p_{n'} - p_n)v \sim T_{n'} - T_n$ und $\sqrt{p_n p_{n'}} \sim mv$, was unter unsern Voraussetzungen gültig ist, wobei $T_n = E - V_n$, $v = \frac{p}{m}$, und außerdem beachtet, daß $\omega_0(t) = \omega_{nn'} + \frac{2\pi}{h}(V_n(x) - V_{n'}(x))$ ist, wenn x der Ort ist, wo sich das Atom zur Zeit t befindet.

Man sieht an dieser Rechnung, daß die Abweichung vom Bohrschen Frequenzprinzip, die in der Intensitätsverteilung (2) enthalten ist, einer Umwandlung von Lichtenergie in Translationsenergie entspricht. Nach Emission oder Absorption einer Frequenz, die nicht der Differenz der Atomterme gleich ist, befindet sich das Atom in einem andern Translationszustand. Dieser Prozeß ist durchaus analog zu den Bandenspektren zweiatomiger Moleküle, wenn sich Elektronen- und Schwingungszustand zugleich ändert. Das Termspektrum besteht dort aus dem Elektronenterm, an dem sich auf beiden Seiten das diskrete Spektrum der Kernschwingungen anlagert. Ebenso ist die auf Grund von (2) erhaltene Linienverbreiterung, z. B. die Stoßdämpfung, dadurch entstanden, daß sich an beiden Seiten der Elektronenterme das kontinuierliche Spektrum der Atomtranslationsbewegung anlagert. Dem Abfall der Intensität in der verbreiterten Linie auf beiden Seiten der Bohrschen Frequenz entspricht im analogen Bandenspektrum die aus dem Franck-Condonschen Prinzip [(12) (6)] folgende Tatsache, daß die Intensitäten der Bandenlinien um so schwächer werden, je größer der Quantensprung der Kernschwingung ist, je größer also die Energieübertragung zwischen Licht und Kernbewegung ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß Oldenberg (49) die Möglichkeit einer Linienbreite durch Abgabe oder Aufnahme von Energie aus der kinetischen Energie eines vorbeifliegenden Atoms diskutierte. Er belegte dies mit den von ihm beobachteten kontinuierlichen Streifen, die sich auf beiden Seiten einer Absorptionslinie zeigten, wenn man Fremdgas genügenden Druckes hinzufügte. Bei manchen Edelgasen zeigte dieses Spektrum sogar Bandenstruktur, was Oldenberg auf die Bildung von Quecksilber-Edelgasmolekülen zurückführte. Nach den vorhergehenden Betrachtungen gehören die hier behandelten Breiten (vor allem die Stoßdämpfung) auch in die von Oldenberg diskutierte Kategorie.

Die von ihm beobachteten Erscheinungen stellen gewissermaßen einen Übergang zwischen der Verbreiterung durch die Nachbarfelder (Stoßdämpfung) und den Elektronenschwingungsbanden dar. Bei der Stoßdämpfung ist das Atom nur kurze Zeit unter dem Einfluß des Nachbars, bei den Oldenbergschen Versuchen wird es zum Teil festgehalten und vollführt einige Schwingungen, die zu einer Bandenstruktur führen, im zweiatomigen Molekül endlich ist die Bindung ganz fest und das Spektrum daher streng diskret.

Wir behandeln im folgenden zuerst die Stoßdämpfung, die bereits aus ganz allgemeinen Aus-

sagen über die Art der Wechselwirkung zwischen den Atomen abzuleiten ist; dann die Modifikationen, die durch die genaue Kenntnis der Potentialfelder folgen (Asymmetrien und Verschiebungen), ferner die Wirkung gleichartiger Atome aufeinander, die die Kopplungsverbreiterung hervorruft und schließlich die Beeinflussungen auf Grund der molekularen elektrischen Felder, die zur Starkeffektverbreiterung führen.

§ 2. Stoßdämpfung.

Die stärkste Wirkung der Atome eines Gases aufeinander findet während eines Zusammenstoßes statt. Es ist bekanntlich nicht möglich, den Stoß unmittelbar zeitlich abzugrenzen, da die Beeinflussungen schon in größerer Entfernung langsam einsetzen. Wir wollen aber für die folgenden Betrachtungen voraussetzen, die Gasdichte sei so gering, daß die Zeit, in der ein Atom frei und unbeeinflußt fliegt, bedeutend länger ist als jene, in der es sich unter der Wirkung eines Nachbarn befindet. Die Stoßzeit soll klein gegen die Flugzeit, der Stoßradius klein gegen die freie Weglänge sein.

Die Wirkungen der Zusammenstöße auf die Strahlung der Atome sind verschiedenartig: es kann vorkommen, daß ein Stoß die Strahlung des Atoms zum Abbruch bringt. Der experimentelle Nachweis hierfür ist die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz durch Gaszusatz, wo unmittelbar sichtbar wird, wie die zugesetzten Atome beim Zusammenstoß mit den leuchtenden Atomen die Schwingung abbrechen. Hierdurch entsteht, wie schon H. A. Lorentz (40) zeigte, eine Verbreiterung der Linie. Die Fourieranalyse einer Schwingung der Frequenz ω_0, die nach τ Sekunden abgebrochen wird, ergibt eine Intensitätsverteilung:

$$J(\omega) = \text{const} \left| \int_{t_0}^{t_0+\tau} e^{i(\omega_0-\omega)t}\, dt \right|^2 = \frac{2\,\text{const}}{\tau(\omega_0-\omega)^2}\Big(1-\cos(\omega_0-\omega)\tau\Big).$$

τ ist die Flugzeit des Atoms; die Wahrscheinlichkeit, daß ihr Wert zwischen τ und $\tau+d\tau$ liegt, ist $\frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\tau}{\tau_0}} d\tau$, wobei τ_0 die mittlere Flugzeit ist. Die mittlere Intensitätsverteilung wird dann

$$J(\omega) = \text{const} \int_0^\infty \frac{e^{-\frac{\tau}{\tau_0}}}{(\omega_0-\omega)^2}\cdot\Big(1-\cos(\omega_0-\omega)\tau\Big)\,d\tau = \text{const}\cdot\frac{1}{(\omega_0-\omega)^2+\left(\frac{1}{\tau_0}\right)^2} \qquad (6)$$

Wir erhalten also Dispersionsverteilung mit der Halbwertsbreite

$$\delta_{st} = \frac{1}{\tau_0}.$$

Die Breite ist somit im Kreisfrequenzmaß direkt gleich der Stoßzahl pro Sekunde.

Die Rechnung wäre noch genauer, wenn man in (6) berücksichtigt hätte, daß die Amplitude der Schwingung wegen der natürlichen Dämpfung nicht konstant bleibt, sondern abklingt. Man erhält dann für die relative Intensitätsverteilung:

$$J_{(\omega)} = \frac{(\delta_n+\delta_{st})}{\pi}\,\frac{1}{(\omega-\omega_0)^2+(\delta_{st}+\delta_n)^2}.$$

Die natürliche Breite und die Stoßdämpfung setzen sich somit additio zusammen.

Die Zusammensetzung mit dem Dopplereffekt wurde schon im vorigen Kapitel diskutiert. Für die Intensitätsverteilung ist das Integral [1])

$$J(w) = \text{Const}\int \frac{e^{-\frac{\Delta^2}{b^2}}}{(\omega-\omega_0-\Delta)^2+(\delta_{st}+\delta_n)^2}\,d\Delta \qquad (7)$$

maßgebend, wobei

$$b = \frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{m}}.$$

Für $|\omega-\omega_0| \gg b$ ist die Stoßdämpfungslinienform allein ausschlaggebend (s. Kapitel II, § 2).

Die mittlere Stoßzahl $\frac{1}{\tau_0}$ pro Sekunde berechnen wir aus der kinetischen Gastheorie unter der Annahme, daß der Fremdgasdruck bedeutend höher ist als der Eigengasdruck, so daß bei Fremdgaszusatz die Stöße zwischen zwei gleichen leuchtenden Atomen zu vernachlässigen sind:

$$\frac{1}{\tau_0} = \pi\varrho^2 N\bar{v} = 2\varrho^2 N\sqrt{2\pi kT\,\frac{m_1+m_2}{m_1\cdot m_2}}. \qquad (8)$$

Hierbei ist $\bar{v}$ die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner, m_1 die Masse des leuchtenden

1) Genau genommen müßte man den Dopplereffekt schon in der Funktion $\omega_0(t)$ in (2) berücksichtigen, da die Eigenfrequenz nach jedem Stoß bei veränderter Bewegungsrichtung scheinbar ihre Größe verändert. Diese Frequenzsprünge müssen in der Fourieranalyse eine zusätzliche Breite zur Doppelbreite liefern. (Auf diese Möglichkeit machte mich F. G. Houtermans aufmerksam.) Die Rechnung zeigt, daß diese Zusatzbreite immer klein gegen die Stoßdämpfung ist. Der Dopplereffekt verändert nämlich nur die Frequenz und nicht die Phase nach dem Stoß. Die Zusatzbreite hat daher nur theoretisches Interesse, da die Phase jedenfalls bei einem richtungsänderdem Stoß gestört wird, was eine wesentlich größere Breite hervorruft.

Atoms, m_2 die Masse der Fremdatome. Ist kein Fremdgas zugesetzt, so setze man $m_1 = m_2$. N ist die Anzahl der Atome im ccm und ϱ der für diesen Vorgang maßgebende Stoßdurchmesser, den man den optischen Durchmesser nennt. Er ist die Entfernung der beiden Atommittelpunkte während des Stoßes, also die Summe der Radien der Stoßpartner.

Über den Stoßdurchmesser läßt sich theoretisch wenig voraussagen, da wir den Mechanismus der Auslöschung nicht kennen. Jedenfalls muß er mindestens so groß sein, wie der Wirkungsdurchmesser für die betreffende Auslöschung der Resonanzfluoreszenz. Er kann größer sein als dieser, da, wie wir gleich sehen werden, noch andere stoßdämpfende Wirkungen eintreten können. In den meisten Fällen ist er jedenfalls wesentlich größer, als der gaskinetische Durchmesser, was nach Stern und Volmer (63) schon daran liegen muß, daß der Stoßdämpfungsquerschnitt durch die Dimensionen des angeregten Zustandes bestimmt ist, die stets größer sind als die des Grundzustandes.

Daß die Stoßdämpfungsverbreiterung nicht nur durch den Schwingungsabbruch beim Zusammenstoß hervorgerufen wird, war von dem Moment an klar, als man sie auch bei Zusatz von Gasen finden konnte, die die Resonanzfluoreszenz nicht auslöschten. So werden z. B. die Natrium-D-Linien in gleicher Weise durch Zusatz von Stickstoff und von Helium verbreitert, während Stickstoff die D-Linienresonanzfluoreszenz stark, Helium gar nicht auslöscht.

Man kann sich den Stoßdämpfungsmechanismus bei nicht auslöschenden Gasen folgendermaßen vorstellen [Lenz (38), Kallmann und London (34), Quantentheoretische Berechnung, s. Weisskopf (69)]: Die Eigenfrequenz des Atoms, die im unbeeinflußten Zustand den Wert ω_0 hat, wird während der Zeit $\Delta\tau$ des Zusammenstoßes verändert, nimmt aber nach dem Stoß wieder den alten Wert ω_0 an. Die Veränderung ist aber so stark, daß die Phase nach dem Stoß nicht mehr mit der Phase übereinstimmt, die die Schwingung haben würde, wenn keine Störung stattgefunden hätte. Die eingetretene Phasenverschiebung ist durch

$$\Theta = \int_{\Delta\tau} \Delta\omega_0(t)\, dt$$

gegeben: Die Änderung von $\Delta\omega_0$ als Funktion der Zeit muß über die Stoßzeit integriert werden. Wenn man nun diese während der Stoßzeiten gestörte Schwingung nach Fourier analysiert, wird die Art und die Größe der Verschiebung während der kurzen Zeit $\Delta\tau$ nicht wesentlich sein, wenn die Flugzeit $\tau \gg \Delta\tau$ ist; hingegen wird die Phasenverschiebung eine große Rolle spielen. Das Resultat der Fourier-Zerlegung wird dann dasselbe sein, wie bei Analyse einer rein monochromatischen Schwingung der Frequenz ω_0, die nach jeder Flugzeit ihre Phase sprunghaft ändert. Diese Analyse liefert aber, wie man leicht sehen kann, genau dasselbe Resultat, dieselbe Breite und Linienform wie die früher dargestellte abgebrochene Schwingung.

Daß die Phase trotz der kurzen Stoßzeit genügend stark verändert werden kann, sieht man an folgender Überschlagsrechnung. Die Stoßzeiten betragen bei normalen Temperaturen und Wirkungsquerschnitten etwa einige 10^{-13} Sekunden. Da die sichtbaren Frequenzen etwa 10^{-15} betragen, genügt schon eine mittlere Frequenzverschiebung, von 1 Proz., um die Phase um π zu ändern.

Der für diesen Mechanismus maßgebende Stoßradius ist dann durch jene Distanz gegeben, in der zwei Atome aneinander vorbeifliegen müssen, um gerade noch eine merkliche Phasenverschiebung zu erleiden. Auch hier ist es leicht verständlich, daß die Radien größer als die gaskinetischen sein werden. Wenn die Frequenzänderung $\Delta\omega_0$ als Funktion der Entfernung r der beiden Stoßpartner gegeben ist, und wir annehmen, daß die Richtungsänderung beim Durchfliegen der äußersten Partien der Wirkungssphäre zu vernachlässigen ist, so ist der optische Stoßdurchmesser ϱ durch die Bedingung gegeben, daß die Phase beim Durchfliegen einer Geraden, die die Entfernung ϱ vom Stoßpartner hat, um einen Betrag ~ 1 geändert wird. Es muß also

$$\Theta = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\omega_0(r)\, dt \sim 1, \quad r = \sqrt{\bar{v}^2 t^2 + \varrho^2}$$

sein, wobei $\bar{v}$ die mittlere relative Geschwindigkeit der Stoßpartner gegeneinander ist. Die Grenzen des Integrals dürfen ins Unendliche erstreckt werden, da die Beiträge außerhalb der Stoßzeit nichts mehr ausmachen. Um ϱ zu berechnen, muß also bloß die Funktion $\Delta\omega_0(r)$ bekannt sein, deren Verlauf man leicht abschätzen kann.

Wir betrachten zuerst den Stoß zweier gleichartiger Atome. Hier kann man nach der klassischen Theorie die mittlere Frequenzverschiebung berechnen, die die Eigenfrequenzen zweier gleicher Oszillatoren erleiden, die nur durch ihre Dipolwechselwirkung gekoppelt sind. Es ist

$$|\Delta\omega_0| = \frac{K}{r^3}, \quad K = \frac{1}{4}\frac{e^2}{m\omega_0} f.$$

Zur Korrektion der klassischen Rechnung ist noch sinngemäß mit dem f-Wert der betreffenden Linie multipliziert (m = Elektronenmasse).

Man erhält dann aus

$$\Theta = \int \frac{K\,dt}{\sqrt{(\bar{v}^2 t^2 + \varrho^2)^3}} \sim 1$$

leicht

$$\varrho \leqq \sqrt{\frac{2K}{\bar{v}}}. \tag{9}$$

Setzt man hier z. B. die Werte für die Na-D_1-Linie bei 500° ein, so erhält man einen optischen Stoßdurchmesser von $3{,}5 \cdot 10^{-7}$ cm. Die Hg-Linie 2537 liefert bei Zimmertemperatur $1{,}43 \cdot 10^{-7}$ cm. Diese großen Wirkungsquerschnitte beruhen auf der Resonanzwirkung gleichartiger Atome.

Der Wirkungsquerschnitt $\pi\varrho^2$ ist umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit. Die Stoßdämpfungsbreite ist aber nach (8) prop. zum Produkt $\pi\varrho^2\bar{v}$, sodaß die Linienbreite selbst unabhängig von der Temperatur wird und nur von der Dichte abhängt, sofern die Dämpfung tatsächlich nur durch die Dipolwechselwirkung gleichartiger Atome hervorgerufen wird. Wir erhalten dann nach (8) und (9) für die Halbwertsbreite der Eigengasverbreiterung

$$\delta_{St} = \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{m\omega_0} f N. \tag{10}$$

Da wir in § 4 zeigen werden, daß die sogenannte Kopplungsbreite zwischen gleichartigen Atomen die Stoßdämpfungsbreite nur unwesentlich modifiziert, dürfen wir den Ausdruck (10) als die tatsächliche Breite bei der Eigengasdichte N ansehen, solange die Dipolkräfte allein für die Wechselwirkung maßgebend sind. Bei nicht zu kleinen f-Werten werden sie wohl alle anderen Wirkungen übertreffen.

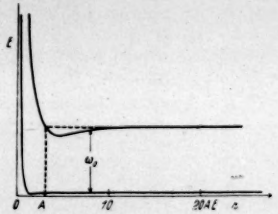

Fig. 3.

Die Stoßwirkung eines fremden Atoms läßt sich nicht mehr so genau abschätzen. Über den Verlauf von $\Delta\omega_0(r)$ kann man sich in übersichtlicher Weise nach Jablonski (32) ein Bild machen, wenn man die „Franckschen Potentialkurven" des leuchtenden Atoms aufzeichnet; das sind die Termwerte des Atoms als Funktion der Entfernung r vom störenden Fremdatom (Fig. 3). Die Differenz der beiden Potentiale bestimmt dann die Eigenfrequenz ω_0, wenn man den Stoß als einen adiabatischen Prozeß betrachten kann, was bei nichtauslöschenden Stößen der Fall sein wird. Da der obere Term sicher stärker beeinflußt wird als der untere, dürfen wir speziell für die äußeren Gebiete der Wirkungssphäre nur den Verlauf der oberen Kurve als ausschlaggebend für $\Delta\omega_0$ betrachten. Im äußeren Gebiet wird die Kurve durch die Polarisationswirkungen gesenkt oder gehoben, die man näherungsweise nach London (39) abschätzen kann.

Betrachten wir zwei verschiedene Atome I und II, von denen das erste angeregt sei. Die Änderung ΔE des Potentials ist dann:

$$\Delta E = -\frac{C}{r^6}, \tag{11}$$

Unter der Voraussetzung, daß vom angeregten Zustand des Atoms I nur ein einziger Übergang, nämlich der zum Grundzustand, möglich ist, erhalten wir abschätzungsweise für die obere und untere Grenze von C:

$$\left.\begin{aligned} C_{\max} &= \frac{3}{2}\alpha_2 \Delta F (\alpha_1 + \alpha'), \\ C_{\min} &= \frac{3}{2}\alpha_2 \Delta F \left(\alpha_1 \frac{\Delta E'}{\Delta F + \Delta E''} + \alpha'\right) \\ \alpha' &= \frac{e^2}{m}\left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \frac{f_0 \Delta F}{(\Delta F - \Delta E_0)(\Delta E_0)^2} \end{aligned}\right| \tag{11a}$$

Es bedeuten:

α_1 die Polarisierbarkeit des angeregten Atoms I,
α_2 die Polarisierbarkeit des unangeregten Atoms II,
f_0 bzw. ΔE_0 den f-Wert bzw. die Energiedifferenz der im Atom I angeregten Linie,
ΔF eine mittlere Anregungsenergie von II,
$-\Delta E'$ die Energiedifferenz zwischen dem Anregungszustand von I und dem nächsthöheren mit ihm kombinierenden Term.
$\Delta E''$ Die Differenz zwischen der Ionisierungsenergie und dem Anregungszustand von I.

Die Ausdrücke lassen sich leicht aus der bekannten genauen Formel [(London 39)]

$$C = \frac{3}{2m^2}\left(\frac{he}{2\pi}\right)^4 \sum_{k'e'} \frac{f_{kk'} f_{ee'}}{(E_{k'} - E_k)(F_{e'} - F_e)(E_{k'} + F_{e'} - E_k - F_e)}$$

ableiten, in welcher E_k bzw. F_k die Energie des Zustandes ist, in der sich das Atom I bzw. II befindet. $f_{kk'}$ und $f_{ee'}$ sind die f-Werte der Übergänge zu den Zuständen der Energie $E_{k'}$ bzw. $F_{e'}$.

Der Wirkungsdurchmesser ϱ folgt dann aus

$$C \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(\bar{v}^2 t^2 + \varrho^2)^3} \sim 1$$

zu

$$\varrho \backsimeq \sqrt[5]{\frac{C}{\bar{v}}}. \tag{12}$$

Die Berechnungen von ϱ für verschiedene Fremdgase auf Grund dieser Formel sind im nächsten Paragraphen zum Vergleich mit dem experimentellen Material zusammengestellt. Sie liegen zwischen 4 und 10 AE, haben also eine durchaus plausible Größe, die im übrigen wegen der 5. Wurzel nur schwach von der genauen Wahl der Konstanten abhängt. Der Hauptmangel dieser Abschätzung liegt vor allem darin, daß die Londonsche Näherung hier nurmehr qualitativ stimmt. Bei diesen kleinen Distanzen überschneiden sich bereits die Elektronenwolken merklich und bringen sicher noch Termverschiebungen hervor, die ϱ wesentlich ändern (vergrößern) können. Trotzdem zeigt die Zusammenstellung im nächsten Paragraphen, daß die qualitativen Beziehungen gut wiedergegeben werden.

Man wird auch bei den auslöschenden Stößen annehmen müssen, daß die Frequenz des strahlenden Atoms noch vor dem Abbruch der Schwingung geändert wird. Über die Größe der Änderung kann man allerdings sehr wenig aussagen. Die Londonsche Formel gilt hier nicht, da der Vorgang sicher nicht adiabatisch ist. Der auslöschende Wirkungsdurchmesser kann daher nur eine untere Grenze für den optischen Durchmesser darstellen, was auch mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

§ 3. Experimentelles Material zur Stoßdämpfung.

Es war seit langem bekannt, daß die Spektrallinien eine Breite haben, die von dem Gesamtgasdruck abhängt. Ältere Messungen an ultraroten Bandenlinien bestätigten dies [(8), (1), (23)]. Die langwelligen Linien eignen sich deshalb gut für diese Untersuchungen, weil das Verhältnis der Dopplerbreite zur Stoßdämpfungsbreite proportional zur Frequenz ist, und daher bei Atmosphärendruck der Dopplereffekt gegen die Stoßdämpfung im Ultraroten zu vernachlässigen ist. Quantitative Angaben über die Größe der Breite sind aus diesen Arbeiten nicht zu entnehmen. Die Messungen zeigen alle mit mehr oder weniger Genauigkeit eine Proportionalität zwischen Breite und Druck.

In neuerer Zeit haben Becker (2), Kußmann (33) und Wimmer (76) die Stoßverbreiterung an Ultrarotbanden untersucht; Wimmer an CO_2, Becker und Kußmann an *HCl*. Sie untersuchten die Abhängigkeit von Zusatz verschiedener Fremdgase und erhielten tatsächlich spezifische Wirkungen. Während Kußmann und Wimmer indirekt nur die Veränderung der Absorption bestimmten, konnte Becker an der *HCl*-Bande 3,46 μ direkt die Dispersionsform der Linie nachweisen. Aus seinen Messungen bei hohem Eigengasdruck (4 bis 12 Atm.) entnimmt man einen Wirkungsdurchmesser *HCl* gegen *HCl* von 13,6 AE. (Der Autor selbst glaubt neben der Stoßdämpfung noch die Kopplungsbreite einführen zu müssen und erhält daher einen etwas kleineren Durchmesser, was u. E. nicht notwendig ist (s. § 5)). Wegen des besonders kleinen f-Wertes einer Ultrarotbande ist die theoretische Formel (10) hier nicht mehr anwendbar, da die Ausdehnung des Moleküls sicher viel größer ist als der berechnete Querschnitt, so daß die Frequenzstörungen durch Deformation der Elektronenhülle bedeutend größer sind als die Dipolwechselwirkungen (s. weiter unten bei *Hg*). Der optische Wirkungsquerschnitt zwischen gleichartigen Molekülen wird dann auch nicht wesentlich größer sein als zwischen ungleichartigen, was Lasareff (37) auch experimentell gefunden hat.

Den exakten Nachweis, daß die beobachtete Verbreiterung tatsächlich Stoßdämpfung ist und daher nur von der Stoßzahl abhängt, erbrachte Orthmann (50) an der Verbreiterung der *Hg*-Linie 2537 durch H_2-Zusatz, indem er zeigte, daß eine Erhöhung der Temperatur von T_1 auf T_2 dieselbe Breite verursacht, wie die Erhöhung des Druckes auf das $\sqrt{\frac{T_2}{T_1}}$-fache. Der Wirkungsquerschnitt wird hierbei als temperaturunabhängig angenommen. Er verwendete die indirekte Methode zur Messung der Breite. Kunze (32a) konnte die Proportionalität der Stoßdämpfungsbreite mit dem Druck an der *Hg*-Linie bis zu 50 Atm. verfolgen.

Quantitative Angaben über die Breiten und die daraus folgenden optischen Stoßdurchmesser sind erst in den Arbeiten von Füchtbauer und Mitarbeiter zu finden. Sie haben die Resonanzlinie von *Na* [(16) (17)], von *Cs* [(14)] und von *Hg* [(15)] untersucht, und zwar stets bei sehr hohen Fremdgasdrucken von 3 bis 50 Atm., um die Dopplerbreite zu überdecken. Die auftretenden Breiten sind dann von der Größenordnung einer AE und somit leicht direkt auszumessen.

Bei wesentlich tieferen Fremdgasdrucken hat Minkowski [(46) (48)] Absorptionslinienbreiten gemessen. Er arbeitete mit Drucken von ungefähr 100 mm und vermeidet die Dopplerbreite, indem er wie bei seinen Messungen der natürlichen Linienbreite [(47)] sehr dicke Gasschichten

verwendet. Über die beobachteten Asymmetrien wird im nächsten Paragraphen gesprochen werden[1]). Mit indirekten Methoden zur Bestimmung der Breite arbeiteten Zemanski (77) und Kunze (32a) an *Hg*, Schütz an *Na* (56). Zemanski und Kunze messen die Gesamtabsorption der verbreiterten Linie, Schütz benützt die Drehung der Polarisationsebene im Magnetfeld zur Bestimmung der Breiten.

In den folgenden Tabellen Ia und Ib sind die aus den beobachteten Halbwertsbreiten folgenden optischen Stoßdurchmesser der meistuntersuchten Gase *Na* und *Hg* mit einigen Fremdgasen zusammengestellt. Sie berechnen sich nach der Formel:

$$\varrho^2 = \frac{\delta_{st}}{2N\sqrt{2\pi kT}}\sqrt{\frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}},$$

Tabelle Ia.

Optische Wirkungsdurchmesser der *Hg*-Linie 2537 gegen verschiedene Fremdgase in AE.

Fremdgas	H_2	*He*	*Ar*	*Ne*	N_2	O_2	$C\Theta_2$	*CO*
Füchtbauer, Joos und Dinckelacker	5,27	—	9,44	—	8,05	8,07	11,2	—
Zemanski	4,95	3,88	7,85	—	7,15	—	—	6,68
Kunze	—	5,1	8,8	6,1	—	—	—	—
Theoretisch nach (12) max	—	5,0	8,3	6,7	7,9	—	9,1	—
Theoretisch nach (12) min	—	3,2	5,4	4,4	5,1	—	6,0	—
Auslöschungsdurchmesser nach Stuart	5,2	—	—	—	—	7,7	—	6,9

Tabelle Ib.

Optische Wirkungsdurchmesser der *Na*—*D*-Linien gegen verschiedene Fremdgase.

Fremdgas	H_2	*He*	*Ar*	*Ne*	N_2
Schütz	5,8	5,6	9,0	6,15	8,3
Minkowski	—	—	7,9	—	7,7
Theor. nach (12) max.	—	6,3	10,0	7,9	—
Theor. nach (12) min.	—	4,8	7,6	6,0	—
Auslöschungsdurchmesser nach Mannkopff	4,5	—	—	—	8,2

wobei δ_{st} die im Kreisfrequenzmaß gemessene Halbwertsbreite ist[2]). Zum Vergleich sind dazu noch angegeben: Für die stark auslöschenden Gase, d. i. H_2, O_2 und *CO* bei *Hg*, H_2 und N_2 bei *Na*, die Wirkungsdurchmesser für die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz auf Grund der Messungen von Stuart (64) und Mannkopff (42); für die nicht auslöschenden Gase die auf Grund von (12) theoretisch berechneten Wirkungsdurchmesser. Die hierzu nötigen Polarisierbarkeiten und Energiewerte sind in Tabelle II zusammengestellt. Die Polarisierbarkeit des angeregten Atoms kann man aus dem Starkeffekt 2. Ordnung der betreffenden Linie berechnen. Es ist $\Delta = \frac{\alpha_1}{2h} F^2$ wobei Δ die Frequenzverschiebung im Felde F ist. Die in Tabelle II verwendeten Starkeffektgrößen sind aus den Arbeiten von Ladenburg (35) und Brazdiunas (4) entnommen.

Man sieht, daß die experimentellen Resultate bereits so stark voneinander abweichen, daß die Übereinstimmung von Theorie und Erfahrung nicht besser zu erwarten ist. Die Messungen von Füchtbauer und Mitarbeiter, speziell die Messung an *Na*, sind älteren Datums als die anderen; es ist ihnen daher vielleicht nicht so großes Gewicht beizumessen. Auch dürfte der hohe Gasdruck störend wirken. Die theoretischen Werte aus der Auslöschung und aus (12) liegen etwas unterhalb der experimentellen, was ganz im Sinne der Theorie ist. Die qualitativen Größenbeziehungen sind durchwegs richtig wiedergegeben.

Es besteht sichtlich eine Abhängigkeit des Durchmessers vom Molekulargewicht des Fremdgases, größeres Molekulargewicht ruft größeren optischen Querschnitt hervor. Auf Grund unserer

Tabelle II.

	He	*Ne*	*Ar*	*Na*	*Hg*	N_2	O_2	CO_2	*CO*
Polarisierbarkeit $\alpha \cdot 10^{24}$	0,20	0,39	1,63	96[1])	20[1])	1,74	1,57	2,7	1,9
Kleinste Anregungsenergie in Volt	19,8	16,5	11,5	2,1	4,7	6,5	8	—	6,4
Ionisierungsenergie	24,6	21,5	15,6	5,1	10,4	17	13	14,3	10

1) Die Zahlen gelten für das angeregte *Na*- bzw. *Hg*-Molekül.

1) Ich schulde Herrn Prof. Minkowski Dank für die genaue Mitteilung seiner Versuchsdaten.

2) Manche Autoren verstehen unter Halbwertsbreite den doppelten Wert der hier verwendeten (s. Kapitel I).

theoretischen Vorstellungen erklärt sich dieser Tatbestand bei nicht auslöschenden Gasen dadurch, daß 1. die Polarisierbarkeit den gleichen Gang aufweist und 2. die Relativgeschwindigkeit bei höherem Gewicht kleiner wird, was nach (12) einen größeren Durchmesser hervorruft.

Über die Verbreiterung durch Erhöhung der Eigengasdichte existieren bedeutend weniger experimentelle Arbeiten. Daß die Verbreiterung wesentlich stärker ist, als bei Fremdgaszusatz, beobachteten zuerst Gerlach und Schütz (19). Man hat diese Breite sehr oft fälschlicherweise auf die Resonanzkopplung gleichartiger Atome zurückgeführt [(28) (13)]. Im § 5 wird gezeigt, daß die Resonanzkopplung die Stoßdämpfung nur unwesentlich modifiziert. Allerdings beruht der erhöhte optische Wirkungsdurchmesser auch auf einer Art Resonanzerscheinung.

Minkowski (47) hat bei seinen Messungen der natürlichen Linienbreite an der *Na*-D_1-Linie bemerkt, daß bei Drucken von ungefähr $^1/_{100}$ mm aufwärts die Linie breiter ist, als es die Strahlungsdämpfung allein erfordern würde. Berechnet man auf Grund der Formel (10) die Stoßdämpfungsbreite bei $^1/_{100}$ mm Druck ($N = 1{,}6 \cdot 10^{14}$), so erhält man $\delta_{st} = 0{,}69 \cdot 10^7\ \mathrm{sec}^{-1}$. Sie erreicht also gerade die Größenordnung der natürlichen Linienbreite ($\delta_n = 3{,}2 \cdot 10^7$ sec). Dieselbe Beobachtung machten Schütz (56) und Weingeroff (74), die die Breite indirekt durch Magnetorotation maßen. Bei Schütz trat die Abweichung von der Dämpfung schon bei $4 \cdot 10^{-3}$ mm ein; in Anbetracht der weiten Fehlergrenzen dieser Messungen darf man wohl annehmen, daß die beobachteten Abweichungen auf Stoßdämpfung beruhen, deren Größe durch (10) auch nur approximativ gegeben sein kann[1]).

Die Eigengasverbreiterung von Quecksilberdampf wurde von Orthmann und Pringsheim (51) gemessen. Sie fanden, daß eine Quecksilberdampfdruckerhöhung von 0,0001 mm auf 7,3 mm dieselbe Verbreiterung verursacht wie 250 mm Zusatz eines *Ne-He*-Gemisches. Aus dieser Druckdifferenz kann man das Verhältnis der optischen Durchmesser berechnen. Der mittlere Durchmesser des Gemisches läßt sich aus der Tabelle I entnehmen. Wir erhalten so für den Wirkungsdurchmesser von *Hg* gegen *Hg* $\varrho \cong 50$ AE, während Formel (10) für dieselbe Temperatur, die Orthmann und Pringsheim verwenden, nur 14,3 AE liefert. Diese Diskrepanz deutet darauf hin, daß neben der Dipolwirkung noch andere Ursachen stärker verbreiternd wirken müssen, sie hängt vielleicht auch mit dem kleinen *f*-Wert der *Hg*-Linie zusammen. Das zur Ableitung von (10) verwendete Modell ersetzt das ganze Atom durch einen Oszillator, der wegen $f = {}^1/_{35}$ sehr kleine Schwingungsamplituden hat, die sicher viel kleiner sind als die Ausdehnung des angeregten Quecksilberatoms. Die Breite wird dann auch nicht mehr temperaturunabhängig sein, was vielleicht einer experimentellen Nachprüfung zugänglich ist. Bei der *Na*-D_1-Linie mit $f = {}^1/_3$ scheint es eher berechtigt zu sein, das Atom durch einen Oszillator zu ersetzen[1]).

Es gibt über die Eigengasdruckverbreiterung von *Na* und *Hg* noch zwei Arbeiten von Trumpy (65), der sie, angeregt durch die Theorie der Kopplungsbreite von Holtsmark (28) untersuchte und die dort verlangte Proportionalität zu $\sqrt{N}$ fand, im Gegensatz zu Formel (10). Wir zeigen in § 5, daß die Kopplungsbreite neben der Stoßdämpfung unwesentlich sein mußte und keinen Gang mit $\sqrt{N}$ aufweisen kann. Auch sind die Verbreiterungen, die Trumpy beobachtet, bedeutend größer als die anderer Autoren. Der hohe Fremdgasdruck wirkt sich bei seinen Messungen sehr störend aus. Wir glauben daher nicht, daß die Trumpyschen Messungen gegen die Stoßdämpfungsnatur der Eigengasverbreiterung sprechen. Dasselbe gilt von den Breitenmessungen Harrison und Slaters (20) an höheren Linien der *Na*-Hauptserie, die auch eine Dichteabhängigkeit mit $\sqrt{N}$ zu beobachten glaubten. Man findet eine eingehende Kritik der Trumpyschen Messungen bei Hasche, Polanyi und Vogt (21), S. 587 Anm. und der Arbeiten von Harrison und Slater bei Minkowski (48).

Ganz aus dem Rahmen der bestehenden Theorien fallen die Messungen von Waibel (75) an den höheren Gliedern der Caesiumhauptserie. Er findet bei 10 bis 30 mm Eigengasdruck Breiten, die etwa 200mal größer als die Verbreiterung bei entsprechendem Stickstoffzusatz sind und einem optischen Stoßdurchmesser von über 100 AE entsprechen würden. Da die *f*-Werte der Linien sämtlich kleiner als 10^{-4} sind, können Dipolwechselwirkungen nicht in Frage kommen, so daß auch die Holtsmarksche Theorie der

1) Anm. bei der Korrektur. In unveröffentlichten Aufnahmen von Minkowski, die mir dieser in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt hat, findet man eine Halbwertsbreite der Cäsiumresonanzlinie bei 5 mm Eigengasdruck von ungefähr $\delta_{st} \sim 0{,}8 \cdot 10^{10}$, was sehr gut mit dem theoretischen Wert $\delta_{st} \sim 1 \cdot 10^{10}$ nach (10) übereinstimmt.

1) Da Orthmann und Pringsheim die Verbreiterung indirekt gemessen haben, kann der Vergleich der Eigen- und Fremdgasverbreiterung stark verfälscht sein durch einen kleinen Unterschied in der Linienform bei den beiden Verbreiterungen (Asymmetrie), der sich infolge der eng benachbarten Feinstrukturkomponenten in der Gesamtabsorption stark bemerkbar machen kann. Ich verdanke diesen Hinweis Herrn Minkowski.

Kopplungsbreite nicht angewendet werden dürfte, obwohl eine Dichteabhängigkeit proportional zu N beobachtet wurde. Infolge der großen Polarisierbarkeit des Caesiums ($\alpha = 54 \cdot 10^{-24}$) wird zwar die durch die v. d. Waalsschen Kräfte hervorgerufene Breite besonders groß sein (siehe Formel (11a)), sie kann aber unmöglich den beobachteten Wert erreichen, da die Kräfte sehr rasch mit $\frac{1}{r^6}$ abnehmen[1]).

§ 4. Asymmetrien und Verschiebungen.

Im vorigen Paragraphen wurde nur die Phasenänderung oder der Schwingungsabbruch berücksichtigt, die durch den Zusammenstoß hervorgerufen werden und die symmetrische Stoßdämpfungsbreite verursachen. Im folgenden soll untersucht werden, wie die während des Stoßes veränderten Frequenzen die Linienform beeinflussen.

Im allgemeinen können diese Frequenzen nur dann merkbar werden, wenn die Stoßzeit $\Delta\tau$ nicht zu klein gegen die Flugzeit τ ist, da sonst die Intensität der während $\Delta\tau$ emittierten Frequenzen zu klein im Vergleich zur Gesamtintensität ist, so daß sie sich nur durch die Phasenänderung bemerkbar machen. Wir behandeln in diesem Paragraphen nur die Wirkungen von Fremdgasatomen. Die Einflüsse gleichartiger Atome werden im nächsten Paragraphen als Kopplungsbreite diskutiert werden.

Wenn man in der Londonschen Formel (11) mittlere Größenordnungen abschätzungsweise einsetzt, so tritt ungefähr bei einem Atomabstand von einigen 10^{-7} cm eine bereits meßbare Frequenzverschiebung von etwa 10^9 sec^{-1} ein. Damit sich diese in der Linienform bemerkbar macht, muß die freie Weglänge von der Größenordnung 10^{-7} bis 10^{-6} sein. Für Temperaturen von etwa 300° ist dies bereits bei Drucken über 1000 mm der Fall. Wir müssen also bei einigen Atmosphären Fremdgasdruck Abweichungen von der Stoßdämpfungslinienform erwarten.

Um die richtige Linienform theoretisch zu berechnen, müßte man 1. die genaue Art der Beeinflussung der Atome kennen und 2. die so erhaltene Schwingung nach (2) analysieren. Da dies unmöglich ist, begnügen wir uns damit, qualitativ die Frequenzen zu bestimmen, die während des Stoßes emittiert werden, und nehmen an, daß sie mit einer Intensität im Spektrum erscheinen, die proportional zu der Zeitdauer ihres Auftretens ist, und mit einer Unschärfe, die von ihrer kurzen Leuchtdauer herrührt (wir bestimmen also bloß die Funktion $H(\omega_0)$ statt $J(\omega)$; s. § 1).

Wir betrachten zu diesem Zweck mit Jablonski (32)[1]) Fig. 3, die den qualitativen Verlauf der Potentialkurven für Na oder Hg gegen Fremdgasatome darstellt.

Die Polarisationswirkungen rufen hier sicher eine Senkung des angeregten Terms hervor, wie man aus dem Vorzeichen von C in (11a) ablesen kann. Man liest aus der Figur ab, daß alle Begegnungen, deren Minimalabstand r_0 die in der Figur eingezeichnete Strecke O–A nicht unterschreitet, eine Rotverschiebung der Frequenz hervorrufen. Da Passagen mit großem r_0 häufiger sind, als solche mit kleinem r_0, werden bei einer einigermaßen ausgeprägten Senkung der Potentialkurve die Rotverschiebungen stärker auftreten als die Violettverschiebungen.

Die Abweichungen gegen Rot können höchstens so groß sein wie die Tiefe der Polarisationsmulde in der oberen Potentialkurve. Sie ist von der Größenordnung einiger Millivolt. Eine Schranke für die Abweichungen gegen Violett ist für die Emissionslinie durch $^3/_2 kT$ gegeben; höher kann das Atom auf der Potentialkurve nicht hinauf. Für die Absorptionslinie ist die Abweichung theoretisch unbegrenzt, da die obere Kurve früher ansteigt als die untere und eventuell sehr rasch zu recht hohen Werten gelangen kann. Beide Abweichungen werden aber stets von sehr schwacher Intensität sein, da sie nur bei ganz starker Annäherung auftreten; sie werden neben den langwelligen Abweichungen, falls diese einigermaßen ausgeprägt sind, sicher zu vernachlässigen sein.

Wegen unserer geringen Kenntnis der Potentialkurven ist es unmöglich, Genaueres über die Entstehung der Linienform auszusagen. Es sei daher im folgenden nur gezeigt, wie man die vorhandenen experimentellen Ergebnisse mit plausiblen Annahmen deuten kann. Margenau (78) versuchte, die Verschiebungen durch genauere Abschätzung der Polarisationskräfte quantitativ zu bestimmen und kommt zu denselben Resultaten.

Besonderer Erwähnung bedürfen die Messungen Minkowskis (48) an den D-Linien unter

1) Man könnte noch die Bildung von Quasimolekülen Cs_2 als Erklärung heranziehen, die wegen der großen Polarisierbarkeit recht häufig auftreten werden und dann die Energie des Grundzustandes stark verschieben können. Eine auf diese Weise entstehende Breite beobachtete H. Kuhn (Zeitschr. f. Phys. **76**, 782, 1932) an den ersten Serienlinien des Cs. Jedoch sind die von ihm gefundenen Linienformen (scharfe Kanten) sehr verschieden von denen Waibels.

1) In der zitierten Arbeit glaubt Jablonski, daß die auf diese Weise bestimmte Linienform bereits die gesamte Stoßbreite ausmacht. Wir sahen jedoch in § 2, daß die reine Stoßdämpfung hierin noch nicht enthalten sein kann.

Zusatz von H_2, N_2, Ar, Ne und einiger Kohlenwasserstoffe. Er beobachtet nämlich bereits Asymmetrien bei Fremdgasdrucken von 10 bis 200 mm (Eigengasdruck 10^{-3} bis 10^{-4} mm), bei denen das Verhältnis $\frac{\Delta\tau}{\tau}$ von der Ordnung 10^{-2} ist. Dies ist nicht mit unseren Vorstellungen in Widerspruch, sondern liegt an der besonderen Art seiner Methode. Um den Dopplereffekt zu vermeiden, verwendet er zu Absorptionsmessungen sehr dicke Gasschichten, die das Innere der Spektrallinie völlig herausabsorbieren, so daß nur die äußersten Ränder im Abstand von einigen Zehntel ÅE von der Mitte zur Messung gelangten. Dort ist aber die Intensität im Vergleich zur Linienmitte so gering, daß selbst ein Zusatz von $^1/_{1000}$ der Gesamtintensität schon bemerkbar werden kann. Die Absorption in dicken Schichten ist daher überaus empfindlich gegen große Frequenzabweichungen, die mit schwacher Intensität auftreten.

Seine Abweichungen von der Stoßdämpfungslinienform entsprechen durchaus den theoretischen Erwartungen. Er findet die Asymmetrien an der roten Seite in einer Entfernung von einigen Zehntel Millivolt von der Linienmitte, die gerade in die Größenordnung der Polarisationsenergien fällt. Die Verschiebungen nach Violett treten nur bei zwei Fremdgasen H_2 und He auf und sind sehr schwach. Gerade diese Gase haben nach Tab. II schwache Polarisierbarkeiten. Es ist also das Überwiegen der Violettverschiebung zu verstehen. Die Größe der Rotasymmetrien geht qualitativ in der Reihenfolge Ne, N_2, Ar, Kohlenwasserstoffe, was nach der Tab. I der Größe der Polarisierbarkeit entspricht, bis auf N_2, das stärker als Argon wirken müßte. Aber gerade N_2 ist ein auslöschendes Gas und es ist verständlich, daß seine Frequenzverschiebung während des Stoßes nicht voll zur Wirkung kommen kann, da die Schwingung abgebrochen wird. Der Zusammenhang der Rotverschiebung mit dem Molekulargewicht des Fremdgases, den Minkowski konstatiert, dürfte nur auf der schon erwähnten Parallelität zwischen Polarisierbarkeit und Molekulargewicht beruhen.

Wir betrachten nun die Messungen von Füchtbauer und Mitarbeiter. Hier wurde der Absorptionskoeffizient an dünnen Gasschichten direkt gemessen, wobei sich Asymmetrien in der Intensitätsverteilung in den verbreiterten Linien fanden, bei Drucken, die unseren Erwartungen gemäß stets über einigen Atmosphären lagen. Die Asymmetrien, die einige Zehntel ÅE betrugen, lagen hier auch auf der roten Seite, mit Ausnahme des H_2, das entweder nur symmetrisch verbreiterte oder eine schwache Verschiebung nach Violett verursachte. Es fanden Füchtbauer und Hoffmann (14) Rotverschiebung am Cäsium bei einem Stickstoffdruck von 3,2 Atm., Füchtbauer und Schell (17) an den D-Linien bei 2 Atm. Stickstoff, ebenso Füchtbauer und Meyer (16) bei 3,5 Atm. N_2. Die genauesten quantitativen Angaben finden sich in der Arbeit von Füchtbauer, Joos und Dinckelacker (15) über die Intensitätsverteilung der Hg-Linie 2537 unter Zusatz von H_2, N_2, A, O_2 und CO_2 mit Drucken von 10 Atm. aufwärts.

Bei 10 Atm. und 500° abs. beträgt der mittlere Abstand zweier Atome bereits $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Wir müssen somit annehmen, daß das Hg-Atom während eines großen Teils seiner Bahn unter dem Einfluß der Polarisationskräfte steht. Die Rotverschiebungen weisen keinen parallelen Gang mit den Polarisierbarkeiten auf. Man kann hier wahrscheinlich nicht mehr auch nur die angenäherte Gültigkeit der Londonschen Formeln (11) erwarten, da bei so geringen Atomdistanzen das Hg-Atom zugleich von mehreren Fremdatomen beeinflußt wird. Außerdem werden sich die Elektronenhüllen größtenteils stark überschneiden und neue Frequenzverschiebungen liefern, die nichts mehr mit der Polarisation zu tun haben. Die geringe Asymmetrie bei H_2-Zusatz rührt wahrscheinlich sowohl von der kleinen Elektronenhülle als auch von der geringen Polarisierbarkeit her.

In dieselbe Kategorie gehört die von Hopfield (24) gefundene asymmetrische Verbreiterung der ultravioletten Heliumresonanzlinie 585 ÅE. Die Linie ist unsymmetrisch gegen hohe Frequenzen zu verbreitert. Die theoretische Deutung fand Weizel (73), der aus der Analyse der Terme, die sich beim Zusammenführen zweier He-Atome bilden, zeigen konnte, daß der Term, der mit dem Grundzustand kombiniert, zu einer Abstoßung führt und daher bei Annäherung der Atome stark in die Höhe geht.

Außerdem seien in diesem Zusammenhang die schon im § 1 zitierten asymmetrischen Verbreiterungen der Quecksilberresonanzlinie bei hohem Eigen- und Fremdgasdruck (ca. 20 bis 200 mm Hg, über eine Atmosphäre Fremdgas) erwähnt, die Oldenberg (49) in Absorption beobachtete. Hier ist ebenfalls das Resonanzniveau des Hg-Atoms in komplizierter Weise durch die halbgebundenen Fremdatome verschoben. Hingegen dürften die wesentlich größeren Verbreiterungen, die Oldenberg im Fluoreszenzspektrum dieser Gasgemische fand, nicht auf adiabatischen Termverschiebungen, sondern auf anderen Energieübertragungen beruhen; sie bewirken an der roten Seite der Linie zum Teil ein Kontinuum bis zu 100 ÅE Länge.

Zusammenfassend kann man wohl feststellen, daß sich die beobachteten Linienverschiebungen und Asymmetrien im wesentlichen auf Grund unserer theoretischen Vorstellungen deuten lassen, ohne dabei unplausible Annahmen über die Termbeeinflussungen durch Fremdatome machen zu müssen.

Bisher wurden im wesentlichen nur die Wechselwirkungen zweier Atome betrachtet. Dies genügt zur Bestimmung der Linienform unter der Voraussetzung geringer Dichte und kleiner Reichweite der Wirkungen. Speziell die zweite Voraussetzung ist nicht mehr erfüllt: 1. bei den Wirkungen gleichartiger Atome aufeinander, da die Dipolkräfte nur mit $\frac{1}{r^3}$ abnehmen —, die einfache Betrachtung von nur zwei Atomen in § 2 ist daher nur dann begründet, wenn man zeigen kann, daß die Beeinflussung aller gleichartigen Atome aufeinander (Kopplungsbreite) nicht wesentlich viel ausmacht —, 2. wenn die Atome Ladungen, Dipolmomente oder Quadrupolmomente tragen und die Terme der strahlenden Atome empfindlich gegen elektrische Felder sind. Die beiden Fälle werden daher in den folgenden Paragraphen gesondert behandelt werden.

§ 5. Kopplungsbreite.

In einem Gas von gleichartigen Atomen herrscht bei Absorption oder Emission der Resonanzlinie eine Kopplung der Atome, die davon herrührt, daß die Strahlung sehr oft reabsorbiert und reemittiert wird, bis sich ein stationärer Gleichgewichtszustand einstellt, bei dem sämtliche Atome gekoppelt schwingen. Es gilt, diesen Schwingungszustand zu berechnen. Man ersetzt die Atome des Gases durch Oszillatoren, die im Falle der Absorption durch eine Lichtwelle erregt werden oder im Falle der Emission durch die Wärmeanregung statistisch in allen Stärken und Richtungen Impulse bekommen und durch ihre Dipolfelder gekoppelt sind.

Welche Faktoren hierbei eine Rolle spielen, übersieht man am besten an dem einfachen Beispiel zweier gekoppelter Oszillatoren (68). Das System zweier gleichartiger Oszillatoren, deren Distanz klein gegen die Wellenlänge $\frac{2\pi c}{\omega_0}$ ist, hat zwei Eigenschwingungen $\omega_0 \pm \Delta$. Die eine ist eine parallele Schwingung, die andere ist antiparallel. Die Dämpfung durch Ausstrahlung ist bei der parallelen Schwingung doppelt so groß als die des isolierten Oszillators, die Dämpfung der antiparallelen Schwingung verschwindet überhaupt, wenn man Quadrupolstrahlung vernachlässigt. Für die Strahlung ist daher nur die parallele Schwingung von Bedeutung. Wir schließen daraus, daß wir bei einer größeren Anzahl von Oszillatoren folgende Effekte erhalten: eine Verschiebung der Linie gegen Rot, da die Schwingungen, die starke Dämpfung und daher starke Absorption oder Ausstrahlung besitzen, gegen lange Wellen verschoben werden; eine Verbreiterung 1. wegen der verschieden starken Verschiebungen Δ der einzelnen Eigenschwingungen, 2. wegen ihrer zum Teil bedeutend vergrößerten Dämpfung, die eine große natürliche Linienbreite hervorrufen muß[1]).

Die genaue Berechnung des Schwingungszustandes von vielen Oszillatoren stößt auf unüberwindliche Schwierigkeiten. Man kann höchstens allgemeine Aussagen über die Verteilung der Eigenschwingungen machen. Holtsmark (28) berechnet z. B. das mittlere Quadrat $\overline{\Delta^2}$ der Abweichungen von der ungestörten Oszillatorfrequenz. Diese Größe kann aber nur dann für die Linienbreite von Bedeutung sein, wenn die Linienform bekannt ist und die Intensitäten, mit denen sich die einzelnen Eigenschwingungen an der Strahlung beteiligen. Holtsmark nimmt aber willkürlich an, daß die Linienform eine Gaußsche Fehlerkurve sei und daß alle Schwingungen gleiche Intensität haben und erhält dann nach Mittelung über alle möglichen Ortsverteilungen der Oszillatoren für die Halbwertsbreite:

$$\delta_{\text{Kopp}} = \sqrt{\ln 2 \frac{16\pi}{15} \frac{e^2}{2m\omega_0 r_0^3}} \sqrt{N}.$$

Dieser Ausdruck müßte noch mit dem f-Wert der betreffenden Linie multipliziert werden. Auffallend ist die Abhängigkeit von der Wurzel aus der Dichte und vom Minimalabstand der Oszillatoren r_0, also vom Radius der Atome. Letzteres erklärt sich aus der erwähnten Annahme einer Gaußverteilung, die den seltenen nahen Passagen mit starker Frequenzverschiebung zu viel Gewicht beilegt. Wie wenig das mittlere Frequenzverschiebungsquadrat mit der Linienbreite zusammenhängt, sieht man an der Dispersionsverteilung, für die $\overline{\Delta^2}$ unendlich ist, trotz endlicher Linienbreite.

Frenkel (13), der die Holtsmarksche Rechnung in die Quantenmechanik übertrug, vermeidet den einen Fehler, indem er die Intensitäten der Eigenschwingungen berücksichtigt. Jedoch nimmt auch er eine Gaußverteilung an und erhält dieselben Abhängigkeiten von r_0 und N. L. Schütz-Mensing (44) zeigte noch,

1) Diese Wirkungen hängen wesentlich von der Anordnung der Atome ab. Bei regelmäßiger Lage, z. B. in einem Kristallgitter, verschwinden sie vollkommen durch Interferenz. Ein großer idealer Kristall hat eine unendlich scharfe Absorptionslinie.

daß eine etwas genauere Mittelung über die Lagen der Atome bei Holtsmark und Frenkel eine direkte Proportionalität der Breite mit N ergibt. (Dieselbe Autorin hatte schon früher (43) das Problem der Kopplung zweier Atome mit der alten Quantentheorie behandelt und fand bei der Anwendung ihrer Ergebnisse auf ein Gas eine Proportionalität der Breite mit N.)

Alle diese Arbeiten[1]) können wegen der willkürlich angesetzten Linienform über die tatsächliche Kopplungsbreite nur wenig aussagen. Es gibt nun eine einfache Methode [69], diese Linienform in Absorption zu bestimmen. Der Schwingungszustand eines Gases unter dem Einfluß einer ebenen Lichtwelle ist nämlich aus der Dispersionstheorie bekannt. Diese liefert für den komplexen Brechungsindex $\mathfrak{n} = n(1 + i\varkappa)$ (n ist der gewöhnliche Brechungsindex, $\varkappa$ der Absorptionskoeffizient):

$$\frac{\mathfrak{n}^2 - 1}{\mathfrak{n}^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \tag{13}$$

wobei α die Polarisierbarkeit des einzelnen Atoms für die Frequenz ω bedeutet. Es gilt nach der Theorie der erzwungenen Schwingungen

$$N\alpha = \frac{A}{\omega_0 - \omega - i\Gamma}, \quad A = \frac{1}{2}\frac{e^2 N}{\omega_0 m} \cdot f, \tag{14}$$

wobei ω_0 die Eigenfrequenz, Γ die Dämpfungskonstante der Oszillatoren bedeutet, die an Stelle der Atome gedacht sind; f ist die Anzahl der Dispersionselektronen, die zu dem entsprechenden Übergang gehören. In dieser Formel sind bereits die Wechselwirkungen der Atome mit einbegriffen, sofern sie von den Dipolwirkungen der Ersatzoszillatoren herrühren. Gerade durch diese Einbeziehung unterscheidet sich die Lorentz-Lorenzsche Formel (13) von der einfacheren Formel

$$\mathfrak{n}^2 - 1 = 4\pi N\alpha,$$

die bloß die makroskopische Polarisierbarkeit $\frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ der Summe der atomaren Polarisierbarkeiten gleichsetzt ($\varepsilon = \mathfrak{n}^2$ ist die Dielektrizitätskonstante).

Man gewinnt den Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ des Gases leicht aus Gleichung (13), womit die Form der kopplungsverbreiterten Absorptionslinie explizit gegeben ist. Wenn man die dimensionslosen Größen

$$b = \frac{4\pi A}{\Gamma}, \quad \Delta = \frac{\omega - \omega_0 + \frac{4\pi A}{3}}{\Gamma}$$

einführt und somit alle Frequenzen in Einheiten der Dämpfungskonstante Γ ausdrückt, so erhält man leicht:

$$n\varkappa = \sqrt{\frac{(\Delta - b)^2 + 1}{\Delta^2 + 1}} \sin\frac{1}{2}\operatorname{artg}\frac{b}{\Delta(\Delta - b) + 1} \tag{16}$$

als Absorptionslinienform, die bis auf den Frequenzmaßstab nur mehr von einem Parameter b abhängt. Für $b \ll 1$ geht (16) in die bekannte Form (4), Kapitel 2, über, die der gewöhnlichen dämpfungsverbreiterten Dispersionsverteilung entspricht. Die Bedingung ist erfüllt, wenn

$$\frac{2\pi e^2}{\omega_0 m} fN \ll \Gamma. \tag{17}$$

Γ besteht aus einem Strahlungsdämpfungsanteil δ_n und aus der Stoßdämpfung δ_{st}. Bei sehr kleiner Dichte ist $\delta_n \gg \delta_{st}$. Setzen wir δ_n aus (8) und (2), Kap. 2, ein, so erhalten wir als Bedingung für die Gültigkeit von (4), Kapitel 2,

$$\frac{1}{8\pi^2}\frac{g_n}{g_{n'}} Z \ll 1, \tag{18}$$

wobei Z die Anzahl der Atome im Wellenlängenkubus ist. Bei der D_1-Linie muß zur Erfüllung von (18) der Druck bei 500° abs. $p \ll 0{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm sein. Ist die Ungleichung (18) nicht erfüllt, so erhalten wir eine Verschiebung und Verbreiterung der Linienform, die wir füglich als die Kopplungsbreite ansehen müssen. Nach unserer Ansicht ist somit die Kopplungsbreite ganz im Verlauf des Absorptionskoeffizienten enthalten, den man aus der Lorentz-Lorenzschen Gleichung erhält.

Die Form der Absorptionslinie ist allein durch den Parameter b bestimmt. Es ist bemerkenswert, daß b bei höheren Drucken gegen einen Grenzwert strebt, der für alle Gase gleich und temperaturunabhängig ist, sofern man für die Stoßdämpfung nur die Dipolwechselwirkung verantwortlich macht [s. (70)]. Nach (10) ist dann der Stoßanteil δ_{st} der Dämpfung

$$\delta_{st} = \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{m\omega_0} fN.$$

Bei höheren Drucken kann man δ_n gegen δ_{st} vernachlässigen und man erhält

$$b = 4 \quad \text{für} \quad \delta_{st} \gg \delta_n.$$

Die entsprechende Linienform ist in Fig. 4 gezeichnet; sie ist temperaturunabhängig, solange

1) Vor kurzem hat Mrowka (79) das mittlere Verschiebungsquadrat $\overline{\lambda^2}$ für ein H-Atomgas auf Grund der Wellenmechanik berechnet. Auch er nimmt, um die Linienbreite zu berechnen, willkürlich eine Gaußverteilung an. Die Frequenzverschiebungen werden hierbei hauptsächlich durch die starken Austauschkräfte zwischen den H-Atomen hervorgerufen, so daß sein Ergebnis auch aus diesem Grunde für ein gewöhnliches Gas bedeutungslos sein müßte.

(10) gültig ist (s. dort). Die Druckabhängigkeit besteht nur in einer Änderung des Maßstabes, und zwar wächst die Einheit δ_{st} proportional zu Dichte. Die Asymmetrie der Linienform entspricht genau den im vorigen Paragraph behandelten Asymmetrien durch die Kraftfelder der Nachbaratome. Zum Vergleich ist die Linie ohne Berücksichtigung der Kopplung punktiert eingezeichnet. Es sei bemerkt, daß der Unterschied zwischen den beiden Kurven in der Nähe ihrer Maxima keine physikalische Bedeutung hat. $n\varkappa$ ist dort größer oder gleich 1, so daß in Schichten von normaler Dicke das ganze Frequenzgebiet vollkommen absorbiert wird. Für Schichten hingegen, deren Dicke mit der Wellenlänge vergleichbar ist, gilt die Lorentz-Lorenzsche Formel nicht mehr. Die Kopplungswirkung kann daher nur in den Linien-

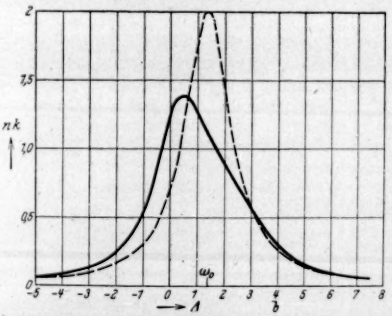

Fig. 4.

flügeln gefunden werden, wo sie aber lange nicht so ausgeprägt ist wie in der Mitte. Von einer tatsächlichen Kopplungsverbreiterung, die unabhängig von der Stoßdämpfung ist, kann daher nicht gesprochen werden.

Bei Berücksichtigung des Dopplereffektes ändern sich die vorhergehenden Betrachtungen in folgender Weise [(69)]:

1. wirkt der Dopplereffekt bei niedrigen Drucken entkoppelnd. Die Abweichung von der gewöhnlichen, durch Dämpfung und Dopplereffekt verbreiterten Linienform (7) tritt erst bei Dichten ein, die nicht mehr der Bedingung

$$\frac{1}{8\pi^2}\frac{g_n}{g_{n'}} Z \ll \frac{\delta_d}{\delta_n} \tag{19}$$

genügen. Auf der rechten Seite dieser Ungleichung steht nicht 1, wie in (18), sondern das Verhältnis Dopplerbreite zu natürlicher Linienbreite, das für die D-Linien bei 500° etwa 200 beträgt. Für die Gültigkeit von (7) muß daher $p \ll 4$ mm sein.

2. modifiziert der Dopplereffekt in sehr unübersichtlicher Weise die Form der kopplungsverbreiterten Linie. Jedoch äußert er sich nur in einem Frequenzgebiet, das etwa sieben Dopplerbreiten rechts und links von ω_0 liegt. In größerer Entfernung ist die Änderung geringer als 1 Proz. Wenn daher die Gesamtbreite der Linie etwa zehnmal größer als die Dopplerbreite ist, so befindet sich das ganze durch den Dopplereffekt modifizierte Frequenzgebiet innerhalb des Bereichs, in dem $n\varkappa \sim 1$ ist, so daß die Linienform dann doch durch den Absorptionsverlauf der Fig. 4 gegeben ist. Die Gültigkeit ist also etwa durch

$\delta_d < \delta_{st}$ oder nach (11) (μ ist Molekulargewicht)

$$\frac{\omega_0}{c}\sqrt{\frac{2RT}{\mu}} < \frac{\pi}{2}\frac{e^2}{m\omega_0} fN \tag{20}$$

gegeben. Für Na bei 500° abs. muß $p > 20$ mm sein, für Hg und 300° erhält man wegen des kleinen f-Wertes sogar $p > 76$ mm; nimmt man jedoch für ϱ den von Orthmann und Pringsheim beobachteten Wert (s. § 3), so gilt $p > 8$ mm. Für jene Dichten, die weder (19) noch (20) erfüllen, ist der Absorptionsverlauf nicht explizit aufzuschreiben. Wir dürfen aber wohl annehmen, daß auch in diesem Zwischengebiet die Linienform durch die Kopplung nicht wesentlich modifiziert wird.

Die universelle Linienform in Fig. 4 ist jedoch nur so lange richtig, als nur die Dipolwirkungen für die Stoßdämpfung in Betracht kommen, solange also Gleichung (11) richtig ist. Sie stellt also die Linienform in einem reinen Oszillatorengas dar. Bei Hg z. B. ist jedoch die Breite nach Orthmann und Pringsheim größer als (10), woraus man schließen kann, daß noch andere dämpfende Faktoren hinzutreten. Hierdurch kann der Wert von b höchstens verkleinert werden, was die Kopplungswirkung noch stärker abschwächt.

Der Zweck dieses Paragraphen war, zu zeigen, daß die Verbreiterung der Absorptionslinien durch Eigengasdruckerhöhung nicht auf der Kopplung der Atome beruhen kann, sondern nur auf den durch die Resonanz stark erhöhten optischen Querschnitt zurückzuführen ist.

Die Betrachtungen gelten im allgemeinen nicht für die Emissionslinienform[1]). Es existiert bis jetzt keine befriedigende Behandlung dieses Problems. Trotzdem scheint es plausibel, daß die Form der Emissionslinie sich nicht allzu stark von der Absorptionslinie unterscheiden wird, so

1) Außer dann, wenn durch Lichteinstrahlung angeregt wird (Resonanzfluoreszenz). Die Emissionslinie hat dann bis auf den Dopplereffekt dieselbe Form wie die Absorptionslinie.

daß man wohl annehmen wird können, daß die Kopplung auch in der Emission keine wesentliche Rolle spielt.

§ 6. Starkeffektverbreiterung.

Die Ladungen, Dipol- oder Quadrupolmomente der Gasatome erzeugen zwischen den Atomen ein elektrisches Feld, das infolge des Starkeffektes die Terme verschieben und auf diese Weise eine Breite hervorrufen kann. Es ist unmöglich, den zeitlichen Verlauf der Frequenzstörungen zu verfolgen; man kann nur die Häufigkeit des Auftretens bestimmter Feldstärken und der damit verbundenen Frequenzverschiebungen berechnen. Man bestimmt somit wieder bloß $H(\omega_0)$ und nicht $J(\omega)$. Der Unterschied zwischen $H(\omega_0)$ und der wahren Intensitätsverteilung $J(\omega)$ wird von der Größenordnung der Stoßdämpfungsbreite sein, da die Zusatzbreite zu $H(\omega_0)$ im wesentlichen von der Fourieranalyse der bei den Zusammenstößen erfolgenden starken Frequenzstörungen herrührt. Ist daher die Stoßdämpfung schmal gegen die Breite von $H(\omega_0)$, so kann man $H(\omega_0)$ als die maßgebende Linienform betrachten.

Es besteht die Frage, ob man bei den zeitlich und räumlich stark schwankenden Feldern überhaupt noch Termverschiebungen erhält, die den Werten des Starkeffektes in konstanten Feldern entsprechen. Da die zeitlichen Schwankungen im Vergleich zu den Lichtfrequenzen noch immer als langsam zu betrachten sind, liegt das Hauptproblem in den räumlichen Inhomogenitäten, die sicher von der Größe der Atomdimensionen sind. Da der Starkeffekt in inhomogenen Feldern bisher noch nicht behandelt werden konnte [s. (62)], nehmen wir mit Holtsmark an, daß die Feldstärke im Mittelpunkt des Atoms für die Aufspaltung der Terme maßgebend ist.

Debye (7) hat eine einfache Methode angegeben, wie man die mittleren intermolekularen Feldstärken $\bar{F}$ und speziell ihre Druckabhängigkeiten abschätzen kann. Wir unterscheiden drei Fälle: 1. die Moleküle sind geladen (Ionen), 2. sie tragen Dipolmomente μ, 3. sie haben ein Quadrupolmoment Θ. Die zu berechnende mittlere Feldstärke hat die Dimension $g^{\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{cm}^{-\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$. Im Fall 1 muß F aus der Ladung e des Ions mit der Dimension $g^{\frac{1}{2}} \cdot \mathrm{cm}^{\frac{3}{2}} \cdot \mathrm{sec}^{-1}$ und aus der Zahl N der Gasatome im cm^3 berechnet werden. Aus diesen Größen läßt sich eine Feldstärke nur in der Kombination $e \cdot N^{\frac{2}{3}}$ zusammensetzen. Wir dürfen daher annehmen, daß die mittlere Feldstärke in $e \cdot st \cdot$ Einheiten folgende Gestalt hat:

$$\bar{F} = C_1 e N^{\frac{2}{3}}.$$

Für Fall 2 erhalten wir ebenso

$$\bar{F} = C_2 \mu N$$

und für Quadrupolmomente

$$\bar{F} = C_3 \Theta N^{\frac{1}{3}}.$$

Die Werte der Konstanten kann nur eine genaue Rechnung liefern, die von Holtsmark durchgeführt worden ist [(25), (26), (27)]. Er erhält:

$$C_1 = 2{,}60\,, \quad C_2 = 4{,}54\,, \quad C_3 = 8{,}26\,.$$

Die Wahrscheinlichkeit $W(f)\,df$, die reduzierte Feldstärke $f = \dfrac{F}{\bar{F}}$ vom Betrage $|f|$ im Gase anzutreffen, ist durch

$$W(f) = \frac{2}{\pi f} \int_0^\infty v\,dv \sin v\, e^{-\left(\frac{v}{f}\right)^{\frac{3}{k}}}$$

gegeben; $k = 2$, 3, 4 für Ionen, Dipole bzw. Quadrupole. Das Integral ist nur für Dipole explizit auswertbar, und zwar ist

$$W(f) = \frac{4}{\pi} \frac{f^2}{(f^2+1)^2}. \tag{21}$$

Man findet für die beiden andern Fälle die Kurven bei Holtsmark (27) graphisch dargestellt.

Die Form der verbreiterten Linie hängt von der Art ab, wie die Frequenzen durch die Feldstärken beeinflußt werden. Der lineare Starkeffekt liefert symmetrische, der quadratische einseitig verbreiterte Linien. Nehmen wir an, die Feldstärke F erzeuge ein Aufspaltungsbild mit der Intensitätsverteilung $I(F, \omega)$, so wird die entstehende Linienform durch

$$J(\omega) = \int_0^\infty I(F, \omega) W(F)\, dF \tag{22}$$

gegeben sein. Wir diskutieren im folgenden nur die Linienform durch den symmetrischen Starkeffekt. Die asymmetrischen Verbreiterungen sind experimentell nicht direkt gemessen worden.

Holtsmark nimmt für den linearen Starkeffekt der Einfachheit halber an, daß die Linie durch das Feld F symmetrisch in ein breites Band ausgezogen wird, wobei die gesamte Lichtmenge konstant bleiben soll. Die Breite des Bandes soll gleich der maximalen Starkaufspaltung Δ sein: $\Delta = s \cdot F$. Wir erhalten damit eine rohe Mittelung über die tatsächlichen Aufspaltungsbilder. Aus (21) und (22) entsteht dann für die Verbreiterung durch Dipole eine Dispersionsverteilung:

$$J(\omega) = \frac{\delta_{cl}}{\pi} \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \delta_{cl}^2},$$

wobei die Halbwertsbreite δ_{el} die maximale Starkaufspaltung beim mittleren Feld $\bar{F}$ ist:

$$\delta_{el} = s\bar{F} = 4{,}54 \cdot s \cdot \mu \cdot N .$$

Ionen erzeugen eine ähnliche Linienform, die nicht explizit darstellbar ist, deren Halbwertsbreite der Starkaufspaltung bei 1,25 $\bar{F}$ entspricht:

$$\delta_{el} = 3{,}25 \cdot s \cdot e \cdot N^{\frac{2}{3}} .$$

Für Quadrupole gilt:

$$\delta_{el} = 5{,}52 \cdot s \cdot \Theta \cdot N^{\frac{1}{3}} .$$

Zum experimentellen Nachweis der Starkeffektverbreiterung eignet sich am besten Wasserstoff, wegen seines großen linearen Starkeffektes. Die Aufspaltung der *H*-Linie beträgt 1 ÅE bei 15 E. st. E. Die meisten Linien anderer Elemente haben keinen linearen Starkeffekt. Nur jene Terme, die stark wasserstoffähnlich sind, zeigen bei den leichten Elementen lineare Aufspaltung. Es sind dies die Terme mit höherer Rotationsquantenzahl, etwa von den *D*-Termen angefangen. Da bei normalen Feldstärken die Effekte höherer Ordnung gegen den linearen zu vernachlässigen sind, werden die Linien, die von *D*- oder höheren Termen ausgehen, stärker verbreitert sein, als etwa die Übergänge *P*–*S*. Daher der Ausdruck „diffuse Serie" für die Serien *D*–*S* und *D*–*P*.

Holtsmark berechnete die Verbreiterung der *Hα*-Linie, die durch das Quadrupolmoment des H_2-Moleküls ($3{,}2 \cdot 10^{-26}$) hervorgerufen wird, (25), (26), und fand die Halbwertsbreite bei verschiedenen Drucken in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Michelson (45). Sie beträgt 0,1 ÅE bei 200 mm Druck und 300° abs. Sehr starke Verbreiterungen entstehen an Emissionslinien im Lichtbogen, wo das molekularelektrische Feld durch die Ionen im Bogen erzeugt wird. Auf diese Weise erhält Hulburt (31) an den Balmerlinien Breiten bis zu 60 ÅE.

Holtsmark und Trumpy (29) untersuchten auf die gleiche Art Linien anderer Elemente, die auch linearen Starkeffekt zeigen, und zwar an *He*, *Li*, *Ag*, *Cu* und *Ni*. Die Größe des Starkeffektes der Linien war bekannt, so daß sie aus der gemessenen Breite auf das mittlere molekularelektrische Feld schließen konnten. Es ergab sich aus der Breite der verschiedensten Linien stets in guter Übereinstimmung die gleiche Feldstärke, die zwischen 10000 bis 50000 Volt/cm bei 10 bis 20 Ampere lag, was ungefähr 10^{16} Ionen pro cm³ entspricht. Die Breiten waren von der Größenordnung einer ÅE.

Wenn auch die molekularelektrische Verbreiterung in den erwähnten Fällen durch den linearen Starkeffekt recht beträchtlich werden kann, so kann man doch sicher sein, daß die molekularelektrischen Felder auf die Resonanzlinien höherer Elemente fast keinen Einfluß haben. Sowohl die *D*-Linien als auch die *Hg*-Linie 2537 haben z. B. keinen linearen Starkeffekt, der quadratische beträgt in ÅE (F in Volt/cm) $1{,}06 \cdot 10^{-12} F^2$ bei *Na* und $5{,}4 \cdot 10^{-14} F^2$ bzw. $1{,}9 \cdot 10^{-14} F^2$ bei *Hg* $\lambda = 2537$ (σ bzw. π-Komponente). Dies ergibt selbst bei einem starken Dipolgas ($\mu = 2 \cdot 10^{-18}$) unter Atmosphärendruck ($F \gtrsim 0{,}5 \cdot 10^5$ Volt/cm) erst eine Verbreiterung und Verschiebung, die nicht viel größer als die natürliche Linienbreite ist.

Literaturverzeichnis.

1) E. v. Bahr, Ann. d. Phys. **29**, 780, 1909.
2) H. Becker, Zeitschr. f. Phys. **59**, 583, 1930.
3) P. M. S. Blackett u. Franck, Zeitschr. f. Phys. **34**, 389, 1925.
4) P. Brazdiunas, Ann. d. Phys. **6**, 739, 1930.
5) H. Buisson u. C. Fabry, C. R. **154**, 1224, 1500, 1912.
6) E. U. Condon, Phys. Rev. **32**, 858, 1928.
7) P. Debye, Physik. Zeitschr. **20**, 160, 1919.
8) W. Dufour, C. R. **145**, 173, 757, 1907.
9) W. Ehrenberg u. H. Mark, Zeitschr. f. Phys. **42**, 807, 1927.
10) W. Ehrenberg u. G. Susich, Zeitschr. f. Phys. **42**, 823, 1927.
11) P. Ehrenfest, Naturwiss. **11**, 543, 1923.
12) J. Franck, Trans. Farad. Soc. **21**, part. 3, 1925.
13) J. Frenkel, Zeitschr. f. Phys. **59**, 198, 1930.
14) C. Füchtbauer u. W. Hoffmann, Ann. d. Phys. **43**, 96, 1914.
15) C. Füchtbauer, G. Joos u. O. Dinckelacker, Ann. d. Phys. **71**, 204, 1923.
16) C. Füchtbauer u. H. Meier, Physik. Zeitschr. **27**, 853, 1926.
17) C. Füchtbauer u. C. Schell, Physik. Zeitschr. **14**, 1164, 1913.
18) R. Gans, Ann. d. Phys. **66**, 396, 1921.
19) W. Gerlach u. W. Schütz, Naturwiss. **11**, 637, 1923.
20) G. R. Harrison u. J. C. Slater, Phys. Rev. **26**, 176, 1925.
21) R. L. Hasche, M. Polanyi u. E. Vogt, Zeitschr. f. Phys. **41**, 587, 1926.
22) E. F. M. v. d. Held, Zeitschr. f. Phys. **70**, 508, 1931.
23) G. Hertz, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **13**, 617, 1911.
24) L. Hopfield, Astrophys. Journ. **72**, 133, 1930.
25) J. Holtsmark, Ann. d. Phys. **58**, 577, 1919.
26) J. Holtsmark, Physik. Zeitschr. **20**, 160, 1919.
27) J. Holtsmark, Physik. Zeitschr. **25**, 73, 1924.
28) J. Holtsmark, Zeitschr. f. Phys. **34**, 722, 1925.
29) J. Holtsmark u. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **31**, 803, 1925.
30) T. R. Hogness u. J. Franck, Zeitschr. f. Phys. **44**, 26, 1927.
31) E. Hulburt, Phys. Rev. **22**, 24, 1923.
32) A. Jablonski, Zeitschr. f. Phys. **70**, 723, 1931.
32a) P. Kunze, Ann. d. Phys. **8**, 500, 1931.

33) W. Kussmann, Zeitschr. f. Phys. **48**, 831, 1928.
34) H. Kallmann u. F. London, Zeitschr. f. phys. Chem., Abt. B, **2**, 207, 1929.
35) R. Ladenburg, Physik. Zeitschr. **30**, 369, 1929.
36) R. Ladenburg u. F. Reiche, Ann. d. Phys. **42**, 181, 1914.
36a) R. Ladenburg u. S. Levy, Zeitschr. f. Phys. **65**, 189, 1930.
37) W. Lasareff, Zeitschr. f. Phys. **64**, 598, 1930.
38) W. Lenz, Zeitschr. f. Phys. **25**, 299, 1924.
39) F. London, Zeitschr. f. Phys. **63**, 245, 1930.
40) H. A. Lorentz, Amst. Proc. **8**, 591, 1906.
41) W. C. Mandersloot, Jahrb. d. Radioakt. **13**, 1, 1916.
42) R. Mannkopff, Zeitschr. f. Phys. **36**, 315, 1926.
43) L. Mensing, Zeitschr. f. Phys. **34**, 611, 1925.
44) L. Mensing, Zeitschr. f. Phys. **61**, 655, 1930.
45) A. A. Michelson, Phil. Mag. **34**, 208, 1892.
46) R. Minkowski, Physik. Zeitschr. **23**, 72, 1922.
47) R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **36**, 839, 1926.
48) R. Minkowski, Zeitschr. f. Phys. **55**, 18, 1929.
49) O. Oldenberg, Zeitschr. f. Phys. **47**, 184, 1928; **51**, 605, 1928.
50) W. Orthmann, Ann. d. Phys. **78**, 601, 1925.
51) W. Orthmann u. P. Pringsheim, Zeitschr. f. Phys. **46**, 106, 1927.
52) A. Pannekoek, Month. Not. **91**, 139, 1930.
53) F. Reiche, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 3, 1913.
54) O. Schönrock, Ann. d. Phys. **20**, 995, 1906.
55) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **35**, 259, 864, 1925.
56) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **45**, 30, 1927.
57) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **64**, 682, 1930.
58) W. Schütz, Naturwiss. **20**, 64, 1932.
59) W. Schütz, Zeitschr. f. Phys. **71**, 301, 1931.
60) J. C. Slater, Phys. Rev. **25**, 395, 1925.
61) J. Stark, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **8**, 109, 1900; Ann. d. Phys. **21**, 422, 1906.
62) O. Stern, Physik. Zeitschr. **23**, 476, 1922.
63) O. Stern u. M. Volmer, Physik. Zeitschr. **20**, 183, 1919.
64) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **32**, 262, 1925.
65) B. Trumpy, Zeitschr. f. Phys. **34**, 715, 1925; **40**, 594, 1926.
66) A. Unsöld, Zeitschr. f. Astrophys. **2**, 199, 1931.
67) W. Voigt, Münchner Ber. 683, 1912.
68) V. Weißkopf, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. (3) **12**, 36, 1931.
69) V. Weißkopf, Zeitschr. f. Phys. **75**, 287, 1932.
70) V. Weißkopf, Zeitschr. f. Phys., **77**, 398, 1932.
71) V. Weißkopf u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **63**, 54, 1930.
72) V. Weißkopf u. E. Wigner, Zeitschr. f. Phys. **65**, 18, 1931.
73) W. Weizel, Phys. Rev. **38**, 642, 1931.
74) M. Weingeroff, Zeitschr. f. Phys. **67**, 679, 1931.
75) F. Waibel, Zeitschr. f. Phys. **53**, 459, 1929.
76) M. Wimmer, Ann. d. Phys. **81**, 1091, 1926.
77) M. W. Zemanski, Phys. Rev. **36**, 219, 1930.
78) H. Margenau, Phys. Rev. **40**, 387, 1932.
79) B. Mrowka, Ann. d. Phys. **12**, 754, 1932.

Berlin, Inst. f. theoret. Physik.

(Eingegangen 25. Juni 1932.)

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Optische und lichtelektrische Untersuchungen an dünnen Metallschichten.

Von Rudolf Schulze.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung; Problemstellung.
I. Kapitel: Theorie der optischen Erscheinungen an dünnen Schichten.
II. Kapitel: Theorie der Lichtelektronenemission.
III. Kapitel: Herstellung freischwebender Schichten.
IV. Kapitel: Untersuchung der Folien.
A. Versuchsanordnung.
B. Schichtdickenbestimmung.
C. Die optischen Untersuchungen.
D. Die lichtelektrischen Messungen.
V. Kapitel: Untersuchungen an Unterlageschichten.
Zusammenfassung.

Nach Entdeckung des äußeren lichtelektrischen Effektes und nach Auffindung des Intensitätsgesetzes lag es nahe, die Elektronenemission unter genauer Verfolgung der gleichzeitigen optischen Vorgänge zu untersuchen. A. Partzsch und W. Hallwachs haben solche Untersuchungen zuerst an dünnen Metallschichten ausgeführt. Voraussetzung für diese Untersuchungen waren lichtdurchlässige, homogene Schichten, die es gestatteten, durchgelassenes und reflektiertes Licht bei gleichzeitiger Messung des Lichtelektronenstromes zu verfolgen. Die Lösung des Problems versprach ein tieferes Eindringen in die Ablösungsvorgänge der Elektronen und sollte Kenntnis über die Beweglichkeit derselben in den Metallen verschaffen. Das Ziel war, die Elektronenmenge für die eingestrahlte Energieeinheit, den Absorptionskoeffizienten und die freie Weglänge der Elektronen zu messen.

A. Partzsch und W. Hallwachs (47) entwickelten hierzu eine mathematische Formulierung, die die Zusammenhänge zwischen Lichtabsorption und Elektronenabsorption erfaßte und die noch heute allgemein anerkannt ist.

Als Vorarbeiten zur Herstellung dünner Metallschichten auf Glas oder Quarz konnten die

Versuche von Thomas Young (1807) und Faraday (1857) (16) gelten. Bekannt waren auch die Rezepte von Böttcher und Martin zur chemischen Erlangung solch dünner Überzüge sowie die durch die Entdeckung der Kathodenzerstäubung durch Grove im Jahre 1853 ermöglichte Herstellung chemisch reiner und gleichmäßig starker Metallhäute. Das Ergebnis der experimentellen Durchführung dieser Gedankengänge war das erwartete. Es gelang tatsächlich, besonders bei den sich anschließenden Arbeiten von O. Stuhlmann (61), K. T. Compton und L. W. Ross (8), J. Goldschmidt und H. Dember (24a), den Absorptionskoeffizienten der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen und deren freie Weglänge zu errechnen.

Die Fortentwicklung der wissenschaftlichen Arbeitsmethoden ermöglichte die Herstellung freischwebender Metallschichten. Als Wegbereiter sind C. Müller (44), E. Rupp (58), K. Lauch und W. Ruppert (37) sowie G. P. Thomson (64) zu nennen. Ihnen gelang es, durch Elektrolyse oder durch Metallverdampfung im Hochvakuum freie Metallschichten bis zu 10 mμ Stärke zu erlangen.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die Versuche von A. Partzsch und W. Hallwachs und deren Nachfolgern an freischwebenden Folien zu wiederholen. Eine Schwierigkeit der früheren Untersuchungen war, das in der Metallschicht absorbierte Licht zahlenmäßig zu erfassen, da durch die Unterlage (Glas oder Quarz) das Reflexionsvermögen geändert und durch die Reihenfolge des Lichtdurchganges — Metallschicht zur Unterlage oder Unterlage zur Metallschicht — die Zahl der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen beeinflußt wird. Diese beiden schwer erfaßbaren Unterlagseinflüsse kamen an freischwebenden Folien in Wegfall, und die Wiederholung der Untersuchungen versprach an solchen Folien eine Klärung der vorhandenen, aber sehr verschiedenen Ergebnisse.

Vor Inangriffnahme der experimentellen Untersuchungen war es notwendig, die vorliegenden theoretischen Erörterungen einer Prüfung auf ihre Anwendungsfähigkeit an freien Folien zu unterziehen. Da Ergebnisse über optische Untersuchungen an freien Folien noch nicht vorlagen, mußte zunächst dieses Gebiet bearbeitet werden, und erst anschließend konnte es gelingen, die Elektronenemission mathematisch zu erfassen.

Damit war der Verlauf der Arbeit gegeben, zunächst mußte das optische und lichtelektrische Verhalten theoretisch erörtert werden, dann erst konnte mit weiteren Untersuchungen begonnen werden.

Die optischen Untersuchungen an dünnen Folien haben die genaue Kenntnis der Schichtdicke als Voraussetzung. Da bei den späteren Versuchsreihen die Dicke der Schicht optisch bestimmt werden mußte, erschien es unerläßlich, das optische Verhalten der freien Folien im Anschluß an die bisher an Unterlageschichten gewonnenen Forschungsergebnisse zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung sollen am Ende des Berichtes wiedergegeben werden.

I. Theorie der optischen Erscheinungen an dünnen Schichten.

Die Metallkonstanten der dünnen Schichten lassen sich errechnen:

aus der Bestimmung des Hauptazimuts und des Haupteinfallswinkels,
aus der Feststellung des Polarisationszustandes des reflektierten und durchgelassenen Lichtes und
aus der direkten Intensitätsmessung des reflektierten und durchgegangenen Lichtes.

Da diese Arbeit die letzte Methode benutzt, soll auf diese genauer eingegangen werden.

E. Hagen und H. Rubens (25) benutzten zur Auswertung ihrer Intensitätsmessungen Formel (I)

$$\frac{i}{J} = 10^{-ad} \qquad \text{(I)}$$

in der J die eindringende und i die durchgelassene Intensität, a die Absorptionskonstante („reziproker Wert der Weglänge, welche erforderlich ist, um den eindringenden Strahl auf $^1/_{10}$ seiner ursprünglichen Intensität zu schwächen") bedeuten. Da sie selbst schon die Absorptionskonstante

$$a = \frac{4\pi M g}{\lambda}$$

(M = Modul des natürlichen Logarithmensystems, g = Extinktionskoeffizient) setzten, rechneten sie mit der Formel

$$J_1 = J_0 e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}}, \qquad \text{(II)}$$

wie sie zugleich mit der Formel

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \qquad \text{(III)}$$

von A. Partzsch und W. Hallwachs (47), J. Goldschmidt und H. Dember (24a) zur Auswertung verwendet wurde.

Für die vorliegende Arbeit wurden diese beiden Gleichungen erweitert, um auch die innere mehrfache Reflexion und die Interferenz mit in die Rechnung einbeziehen zu können.

Ausgegangen wurde, analog zu L. Kellner[1]) (31), von der von P. Drude (13) entwickelten Formel

$$\frac{R}{E} = \frac{(e^{ip} - e^{-ip})\,(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{e^{ip}\left(\varepsilon_1^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}\right)^2 - e^{-ip}\left(\varepsilon_1^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}\right)^2}, \quad \text{(IV)}$$

in der R die Amplitude des reflektierten und E die Amplitude des einfallenden Lichtes, ε_1 die Dielektrizitätskonstante des Mediums 1, ε_2 die Dielektrizitätskonstante des Mediums 2 bedeutet, und

$$p = \frac{2\pi d\,(n - ik)}{\lambda}$$

zu setzen ist.

Setzt man $\varepsilon_1 = 1$ und $\varepsilon_2^{\frac{1}{2}} = (n - ik)$ (n = Brechungsexponent und k = Extinktionskoeffizient des Metalles) und multipliziert diese Gleichung mit ihrem konjugierten Wert, so erhält man folgende Formel (V)

$$R = R_u \frac{(e^{\beta} - e^{-\beta}) + 4\sin^2\alpha}{(e^{\beta} - R_u e^{-\beta})^2 + 4R_u \sin^2(\alpha + \psi)}, \quad \text{(V)}$$

worin

$$R_u = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}, \quad \alpha = \frac{2\pi n d}{\lambda},$$

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{2k}{n^2 + k^2 - 1}, \quad \beta = \frac{2\pi k d}{\lambda}$$

bedeutet; und aus der Drudeschen Gleichung (VI)

$$\frac{D e^{-i\frac{2\pi d}{\lambda}}}{E} = \frac{4\varepsilon_1^{\frac{1}{2}}\varepsilon_2^{\frac{1}{2}}}{e^{i\frac{2\pi d}{\lambda}}\left(\varepsilon_1^{\frac{1}{2}} + \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}\right)^2 - e^{-i\frac{2\pi d}{\lambda}}\left(\varepsilon_1^{\frac{1}{2}} - \varepsilon_2^{\frac{1}{2}}\right)^2} \quad \text{(VI)}$$

auf gleiche Weise Formel (VII)

$$D = e^{-\frac{4\pi k d}{\lambda}} \frac{(1 - R_u)^2 + 4R_u \sin^2\psi}{(1 - R_u e^{-\beta}) + 4R_u e^{-\beta}\sin^2(\alpha + \psi)}. \quad \text{(VII)}$$

Ein Vergleich der Gleichungspaare (III) und (V), (II) und (VII) zeigt, daß die Gleichungen (V) und (VII) nur Erweiterungen der Gleichungen (III) und (II) sind. Im ersten Glied stimmen sie mit den Gleichungen (III) und (II) vollständig überein. Die Ergänzungsglieder dienen nur der Berücksichtigung der mehrfachen Reflexion und der Interferenz.

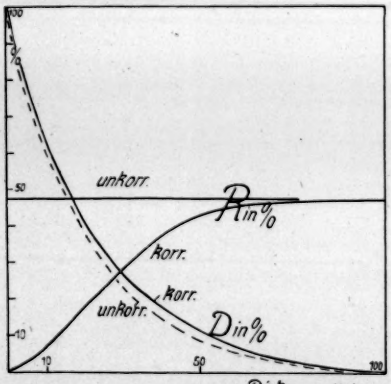

Fig. 1 u. 2. Reflexions- und Durchlässigkeitskurven in Abhängigkeit von der Schichtdicke nach den alten Formeln (III) und (II) (unkorrigiert) und nach den neuen Formeln (V) und (VII) (korrigiert). $\lambda = 492$ mμ; ($n = 0{,}965$); ($k = 1{,}86$).

Fig. 1 und 2 zeigen den berechneten Gang der Reflexions- und Absorptionskurven für Gold, abhängig von der Schichtdicke, nach den alten [(III) und (II)] und den neuen [(V) und (VII)] Formeln bei gleichen optischen Konstanten. Es ist hier die Wellenlänge $\lambda = 492$ mμ ($n = 0{,}965$, $k = 1{,}86$)[2]) herausgegriffen worden. Der Unterschied im Gang der Kurven ist deutlich zu erkennen. Während bei der Reflexion Gleichung (III) überhaupt keine Abhängigkeit von der Schichtdicke anzeigt, gibt Gleichung (V) den Gang mit der Dicke klar wieder.

Für die Werte der Durchlässigkeit gibt Fig. 2 ein noch klareres Bild.

Den Beweis für die Notwendigkeit der Korrektionsglieder in den verwendeten Formeln konnte bei der Schichtdickenbestimmung erbracht werden.

II. Theorie der Lichtelektronenemission.

Die Untersuchung dünner Metallschichten bietet nicht nur die Möglichkeit, den Absorptionskoeffizienten des Lichtes, sondern auch den der Lichtelektronen zu berechnen.

Alle früheren Arbeiten verwendeten auf Quarz niedergeschlagenes Metall und mußten bei der Auswertung ihrer optischen Messungen die dadurch entstandenen Fehler durch Rechnung eliminieren. Die ersten mehr orientieren-

1) L. Kellner (31) stellte Untersuchungen an Paraffin im Spektralgebiet von 20–40 μ an. Auch ähnlich entwickelt und verwendet wurden diese Gleichungen von H. Murmann (45) zur Auswertung von Messungen der Metallabsorption im Spektralgebiet von 25–110 μ und von M. Czerny (9) zu Untersuchungen an Steinsalz und gemeinsam mit R. B. Barnes (2) zu Reflexionsmessungen im ultraroten Spektralgebiet.

2) n = Brechungsexponent, k = Extinktionskoeffizient.

den und wegweisenden Messungen stammen von A. Partzsch und W. Hallwachs (47). Wieder aufgenommen wurden diese Untersuchungen von O. Stuhlmann jun. (61), K. T. Compton und L. W. Ross (8) wie auch von J. Goldschmidt und H. Dember (24a), von denen die erste eingehendere Theorie stammt.

K. T. Compton und L. W. Ross (8) und später J. Goldschmidt und H. Dember (24a) gelangten zu der Annahme, daß die Fähigkeit der Elektronen zum Austritt exponentiell – normal zur Oberfläche – abnimmt. Nennt man den Absorptionskoeffizienten der Elektronen β, so gilt die Gleichung (VIII):

$$F_{(x)} = e^{-\beta x} \qquad \text{(VIII)}$$

(siehe Fig. 3, S. 27), das heißt $1/e$ Elektronen können normal zur Oberfläche die Entfernung $1/\beta$ zurücklegen, ohne die Fähigkeit zum Austritt zu verlieren.

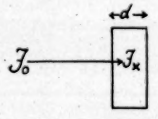

Fig. 3.
N = Anzahl der austretenden Elektronen, J_0 = das einfallende Licht, J_x = das in das Metall eindringende Licht, α = Absorptionskoeffizient des Lichtes, d = die Dicke der Metallschicht.

Die Intensität des Lichtes eines Schichtelementes beträgt nach Durchlaufen der Strecke x:

$$J_x = J_0 e^{-\alpha x}\left(\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}\right)^{1)}.$$

Wird mit n die Anzahl der Elektronen bezeichnet, die in der Zeit- und Volumeneinheit durch die Intensitätseinheit des Lichtes erregt wird, mit A der Oberflächeninhalt der Schicht, dann ist das Maß für die erregten Elektronen

$$n A J_0 e^{-\alpha x} dx.$$

Bedeutet $F_{(x)} = e^{-\beta x}$ die Wahrscheinlichkeit für den Austritt der Elektronen, so ist das Maß für den Austritt von Elektronen

$$\left.\begin{aligned} \overrightarrow{dN} &= \frac{nA}{2} J_0 e^{-\alpha x} \cdot e^{-\beta x} dx, \\ \overleftarrow{dN} &= \frac{nA}{2} J_0 e^{-\alpha x} \cdot e^{-\beta(d-x)} dx. \end{aligned}\right| \qquad \text{(IX)}$$

(Pfeile über dN bedeuten die Richtung der Elektronenbewegung im Inneren der Folie [Fig. 3].)

1) In dieser Formel wurde das Korrektionsglied der Formel (VII) auf S. 26 bewußt vernachlässigt, da die spätere Berechnung ergab, daß es das Ergebnis nicht beeinflußte, die Rechnung aber wesentlich erschwerte.

Demnach beträgt die Gesamtmenge der austretenden Elektronen

$$\overline{N} = \frac{nA}{2} J_0 \int_0^d (e^{-\alpha x} \cdot e^{-\beta(d-x)} + e^{-\alpha x} \cdot e^{-\beta x}) dx$$

oder

$$\overline{N} = \frac{nA}{2} J_0 \left(\frac{e^{-\alpha d} \cdot e^{-\beta d}}{\beta - \alpha} + \frac{1 - e^{-d(\alpha+\beta)}}{\alpha + \beta}\right). \qquad \text{(X)}$$

Diese letzte Formel stimmt trotz des andersgearteten Weges als Summe mit den von A. Partzsch und W. Hallwachs (47) gefundenen Einzelformen für den Lichteintritt von seiten des Quarzes und von seiten des Metalles her überein.

III. Herstellung freischwebender Schichten.

Freischwebende Metallfolien herzustellen gelang schon den Goldschlägern. Sie brachten es auf eine Stärke von nur 100 mμ. Leider sind diese durch Schlag- oder Treibprozeß hergestellten Folien nicht für alle physikalischen Untersuchungen verwendbar, da sie weder gleichmäßig stark noch lochfrei sind.

Lummer und Kurlbaum (39) betteten Platin zwischen zwei Silberplatten und versuchten durch Auswalzen und späteres Weglösen des Silbers gleichmäßig starke und lochfreie Folien zu erhalten. Sie erreichten eine Stärke von 500 mμ. Für optische Untersuchungen können auch diese Schichten nicht Verwendung finden, da Metallfolien erst bei 300 mμ lichtdurchlässig werden.

Mechanische Herstellungsmethoden scheinen demnach für die Gewinnung dünnster freischwebender Folien unbrauchbar zu sein.

Im Jahre 1807 gelang es Thomas Young durchsichtige Metallschichten auf chemischem Wege herzustellen, und 1857 berichtete Faraday (16) über Rezepte zur Gewinnung von Gold-, Silber-, Platin-, Palladium- und Rhodiumschichten von 90 mμ Stärke.

Bekannt sind auch die von Böttcher und M. A. Martin (40) angegebenen Rezepte, Schichten auf Glas oder Quarz chemisch niederzuschlagen.

Die Kathodenzerstäubung, von Grove im Jahre 1853 erstmalig festgestellt, gab späteren Forschern (51) (69) (4) (38) die Möglichkeit, chemisch reine und gleichmäßig starke Schichten im Vakuum herzustellen. Ihrer bediente man sich bei fast allen späteren Untersuchungen.

In der neuesten Zeit wurden die Herstellungsmethoden dadurch wesentlich gefördert, daß es unter Anwendung der Jouleschen Wärme gelang, im Hochvakuum Metalle direkt zu verdampfen. Es wurde schließlich möglich, die Folien von ihren Unterlagen zu lösen.

E. Rupp (58), K. Lauch und W. Ruppert (37) ersetzten die Glas- oder Quarzunterlageplatten durch das im Wasser leicht lösliche Steinsalz. Durch Verdampfen im Hochvakuum beschlugen sie die Unterlage mit einer dünnen Metallhaut. Nach dem Weglösen des Salzes konnten sie diese mittels einer Blende frei aus dem Lösungsmittel herausheben.

G. P. Thomsen (64) beschritt denselben Weg, nur benutzte er statt des Steinsalzkristalls ein Zelluloseazetathäutchen. Dieses konnte wesentlich dünner hergestellt werden als die Salzplatte und dadurch war die Metallfolie beim Weglösen nicht so stark dem Zerreißen ausgesetzt.

Einen vollständig neuen Weg fand C. Müller (44). Er benutzte die Elektrolyse zum Niederschlagen des Metallhäutchens. Durch diese wird auf ein Metallblech die gewünschte Metallhaut

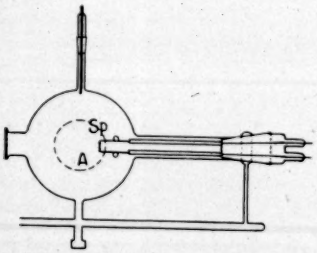

Fig. 4. Schnitt durch die Verdampfungszelle.

aufgebracht und diese mit einer weiteren Schutzschicht überzogen. Durch Säure werden die umkleidenden Schutzschichten entfernt, um das Häutchen freizulegen. So erreichte C. Müller die bisher größten und gleichmäßigsten Folien.

In vorliegender Arbeit wurden die genannten Methoden erprobt, um Erfahrungen im Umgehen mit solch empfindlichen Häutchen zu sammeln.

Da über die Kathodenzerstäubung in der einschlägigen Literatur (51) (69) schon vielfach berichtet worden ist, beschränkt sich diese Arbeit auf die Beschreibung der Schichtherstellung durch Verdampfen im Hochvakuum. Fig. 4 zeigt die dazu gebrauchte Zelle.

Auf einem Glastischchen ruht das Blättchen *A* als Unterlagematerial. Das zu verdampfende Metall wird in eine Wolframspirale *Sp* eingebettet, oder, was sich als vorteilhafter erweist, elektrolytisch auf einen Wolframdraht aufgebracht. Dies geschieht zur Vermeidung des Mitverdampfens des Wolframs. Auch wurde bei Gold mit Erfolg versucht, als Trägerdraht auch Gold zu nehmen und diesen noch zu vergolden. Es zeigt sich hierbei die Tatsache, daß die elektrolytisch aufgebrachten Goldkristalle schon verdampfen, ehe der Trägerdraht angegriffen wird. Die Kelvinsche Formel

$$p' = p + \frac{2\sigma\varrho_d}{r\varrho_f}$$

gibt dafür eine Erklärung. (Die Formel ist entnommen aus J. Eggert, Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 1. Aufl., S. 230.)

Nach ihr ist beim Verdampfungsvorgang der Dampfdruck p' abhängig von der Oberflächenform, nämlich vom Krümmungsradius r. p bezeichnet den Dampfdruck der ebenen Flüssigkeit, σ ihre Oberflächenspannung, ϱ_d und ϱ_f die Dichten von Dampf und Flüssigkeit.

Als Unterlagematerial wurde Staßfurter Steinsalz, Zelluloseazetat und die besonders dünn und glatt herstellbare und leicht durch Säure zu entfernende Azetylzellulose verwendet.

Nach Herstellung eines Metallbelages auf einer solchen Unterlage wurde diese in geeigneter Flüssigkeit weggelöst. Durch Zuhebern einer Reinigungsflüssigkeit und gleichzeitiges Abhebern des Lösungsmittels wurde die Folie gereinigt. Mit Hilfe von fettfreiem Äther wurde

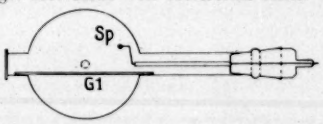

Fig. 5. Schnitt durch die Verdampfungszelle.

die Oberflächenspannung vor dem Herausnehmen der Schicht gemindert.

Nach dieser Methode wurden brauchbare Schichten bis 10 mμ Stärke erzielt. Doch hafteten der Herstellungsweise noch immer mehrere schwerwiegende Mängel an, die eine exakte Untersuchung gefährden.

Die Feinheit und die dadurch bedingte Zerreißbarkeit der gewonnenen Schichten ließ eine weitergehende mechanische Reinigung nicht zu.

Ein weiterer Nachteil lag in der schweren Justierbarkeit jeder neuen Schicht für die optischen Messungen begründet. Trotz Verwendung eines stabilen Spektrometertisches war es fast unmöglich, nach dem Herstellen einer neuen Schicht, was etwa 3–4 Tage dauerte, dieselben optischen Verhältnisse zu erhalten.

Um diese Mängel zu beheben, wurde ein neuer Weg zur Herstellung der Schichten beschritten, der es ermöglichen sollte, ohne Herausnehmen aus dem Vakuum und ohne jede Veränderung der Optik an ein und derselben Folie Messungen an beliebig vielen Schichtdicken auszuführen.

Die Schichten wurden von vornherein sehr stark, etwa 100 mμ, nach den alten Methoden hergestellt und daraufhin nach erfolgter intensiver mechanischer Reinigung schrittweise im Vakuum verdünnt und dabei gleichzeitig gemessen.

Der erste Herstellungsprozeß war derselbe wie der oben beschriebene. Auf ein Azetylzellulosehäutchen wurde im Hochvakuum ein dicker Metallniederschlag aufgedampft. Dieser wurde mit allen Vorsichtsmaßregeln abgelöst, gereinigt und getrocknet, erhitzt und dann auf eine Metallblende aufgebracht.

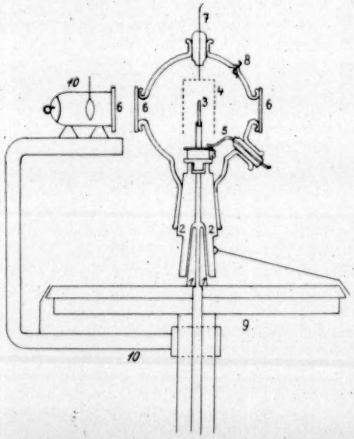

Fig. 6. Längsschnitt der Meßzelle.
1 = Durchbohrter Eisenkonus auf dem Spektrometertisch. 2 = Messingkonus. 3 = Schicht mit Träger auf Bernsteinisolation. 4 = Netz aus oxydiertem Kupferdraht. 5 = Zuführung der negativen Spannung mit Schleifkontakt. 6 = Quarzfenster. 7 = Elektrometerleitung mit Bernsteinisolation. 8 = Erdung des Silberbelages. 9 = Spektrometertisch. 10 = Beweglicher Spektrometerarm mit Kaliumzelle.

Die so hergestellten dicken Folien wurden nun sofort in die Untersuchungszelle (Fig. 6) eingebracht und optisch justiert. Nun konnten die Folien, ohne irgendwelche Veränderung der Optik oder der sonstigen Anlage, durch Kathodenzerstäubung beliebig verdünnt werden. Alle Messungen ließen sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke unter Wegfall jeder Neujustierung ausführen. Da die Verdünnung im Vakuum geschehen konnte, wurden Folien bis zu 2 mμ Stärke herab erzielt und zur Messung gebracht.

Durch die Zerstäubung reinigten sich die Folien nochmals intensiv und befanden sich dann in dem Gebiet der lichtelektrischen Messungen – kritischer Punkt 10 mμ – in besterreichbarem Zustand[1]).

Auf eine Besonderheit soll noch hingewiesen werden. Es zeigte sich vorteilhaft, das Zerstäubungsvakuum so zu wählen ($0{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Quecksilbersäule), daß Fluoreszenzlicht auftritt, der Angriff geschieht dann flächenhafter und läßt eine gleichmäßige Verdünnung und Lochfreiheit erzielen. Zu späteren Kontrollmessungen der Konstanz des Extinktionskoeffizienten wurden die Folien in einem quadratischen Glasgefäß (Fig. 7, S. 30) galvanisch verdünnt. Als Elektrolyt wurde eine Goldzyankaliumlösung gewählt, deren Leitfähigkeit durch Zugabe von reinem Zyankalium vergrößert werden kann. Die angelegte Spannung betrug 1 Volt bei 0,015 Ampère.

IV. Untersuchung der Folien.

A. Versuchsanordnung.

Über die Versuchsanordnung gibt Fig. 8 Aufschluß. Das von einer Quarzquecksilberlampe (Hanau, 3,3 Amp., 115 Volt) ausgestrahlte Licht zerlegt ein Monochromator, der einen Meßbereich von 700–200 mμ umfaßt. Zur Messung der optischen Konstanten und des lichtelektrischen Effektes dient die von J. Goldschmidt und H. Dember (24a) näher beschriebene Glaszelle (Fig. 6), die mit drei Quarzfenstern versehen ist und gleichzeitig die Messung der Absorption und Reflexion des Lichtes sowie die Verfolgung des lichtelektrischen Effektes gestattet.

Um den Spektrometertisch herum kann, konaxial zur Glaszelle (Fig. 6) und damit auch zur Folie selbst, eine Kaliumzelle geschwenkt werden, die zur Messung des durchgehenden und des reflektierten Lichtes dient. Ihr Strom wird über einen selbst hergestellten Quarzgoldwiderstand von $2 \cdot 10^{-10}\,\Omega$ abgeleitet und die Potentialdifferenz an den beiden Enden des Widerstandes mit einem Quadrantelektrometer verfolgt.

Zum Auffangen der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen dient ein oxydiertes Kupfernetz, das die Schicht allseitig umgibt und nur für den Lichtdurchgang kleine Spalten besitzt. Zur Vornahme der elektrometrischen Messung des Effektes wird dieselbe Schaltung verwendet, wie bei der Messung der optischen Konstanten.

Zu Kontrollmessungen der Konstanz des Extinktionskoeffizienten kann die Elektrolytzelle (Fig. 7) auf dem Spektrometertisch befestigt werden. Die Messung des durchgehenden und reflektierten Lichtes wird mit der Kaliumzelle

1) Nach Abschluß dieser Arbeit teilte C. Müller mit, daß es ihm auch gelungen sei, Metallfolien durch Kathodenzerstäubung zu verdünnen.

auf dieselbe Weise wie bei der Goldschmidt-Dember-Zelle durchgeführt. Um die Stromverteilung von der Schicht (positiver Pol) zu den Niederschlagsplatten (negativer Pol) zur Vermeidung von Schlierenbildung möglichst regelmäßig zu gestalten, sind die Kathoden-

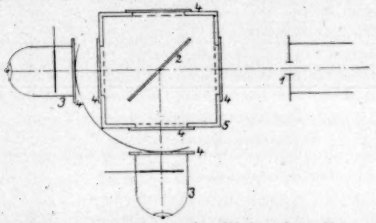

Fig. 7. Querschnitt der Elektrolytzelle. *1* = Monochromatorspalt. *2* = Schicht. *3* = Kaliumzelle mit Quarzfenster. *4* = Quarzfenster. *5* = Elektrolytzelle aus Glas.

bleche in voller Größe der Glaswände beiderseitig – parallel zur Schicht – ausgebildet. Zum Durchgang des Lichtbündels haben sie in ihrer Mitte Bohrungen.

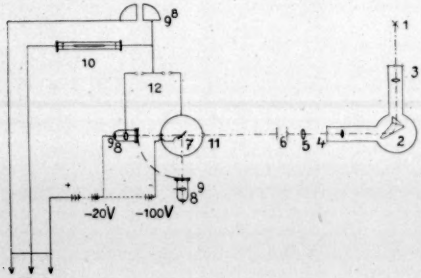

Fig. 8. Skizze der Versuchsanordnung. *1* = Quarzquecksilberlampe. *2* = Monochromator. *3* = vorderer Monochromatorspalt. *4* = hinterer Monochromatorspalt. *5* = Achromat. *6* = Blenden. *7* = Zu untersuchende Schicht. *8* = Quadranten. *9* = Lichtelektrische Zelle. *10* = Gold-Quarz-Widerstand. *11* = Netz aus oxydiertem Kupferdraht. *12* = Schalter in der Elektrometerzuleitung.

B. Schichtdickenbestimmung.

Die Untersuchungen an dünnen Schichten haben als Voraussetzung die genaue Kenntnis der Schichtdicke.

Die Methoden zur Schichtdickenbestimmung kann man gliedern in

die mechanische Methode – Wägung –
die elektrische Methode – Widerstandsmessung – und
die optischen Methoden – Interferenz- und Intensitätsmessung.

Die mechanische Methode wird durch die Empfindlichkeit der Waage begrenzt und gestattet deshalb nur, Dicken bis höchstens 40 mμ abwärts zu bestimmen.

Der Widerstandsmessung haftet der Mangel an, daß es bisher nicht bewiesen war, ob das spezifische Leitvermögen bis zu den dünnsten Schichten einen konstanten Wert behält. Im Gegenteil, alle früheren Verfasser (7), (34), (49), (51), (62), (63), fanden ein kontinuierliches Abfallen des Leitvermögens mit dem Abnehmen der Schichtdicke.

G. Quincke (52), M. D. Fizeau (19), W. Wernicke (69) und O. Wiener (71) stellten Tabellen zur Dickenbestimmung aus der Interferenzfarbe auf. Da diese Methode aber ein Messen jeder einzelnen Schicht außerhalb der Meßzelle bedingt und außerdem nur Bestimmungen bis zu 10 mμ zuläßt, konnte auch sie in vorliegender Arbeit keine Anwendung finden.

Der Dickenbestimmung durch Intensitätsmessung haftet ein ähnlicher Mangel wie der durch Widerstandsmessung an. Sollen durch Einsetzen der gefundenen Werte für das reflektierte und das durchgelassene Licht in die Gleichungen (V) und (VII) (S. 26) die verschiedenen Dicken bestimmt werden, so ist Voraussetzung, daß die optischen Größen – Brechungsexponent und Extinktionskoeffizient – bis zu den kleinsten Stärken der Folien ihren gleichen Wert behalten. Die Arbeiten (20), (22), (23), (24), (35), (47), (51) haben ergeben, daß auf Unterlagen aufgebrachte Schichten einen nicht sicher reproduzierbaren Extinktionskoeffizienten besitzen.

Da also eine einzelne Methode für vorliegende Arbeit nicht in Anwendung zu bringen war, wurde versucht, das Problem durch Vereinigung mehrerer Methoden zu lösen.

Nachdem eine Schicht ($d = 100$ mμ stark) gewonnen und gereinigt war, konnte sie durch punktweises Bestimmen des durchgelassenen Lichtes auf gleichmäßige Dicke untersucht werden. Anschließend fand durch Wägung die Dickenbestimmung statt. Die reflektierte und durchgelassene Lichtmenge ließ sich mit Hilfe der obenbeschriebenen Kaliumzelle (Fig. 4) messen. Diese drei gewonnenen Werte (d, R und D) in die Gleichung (V) und (VII) eingesetzt, gestatten für jede Wellenlänge eine genaue Bestimmung der optischen Konstanten „n“ und „k“. Es gelang auf diese Weise, die zur Auswertung der Intensitätsmessung notwendigen Konstanten zu gewinnen.

Zur Verfolgung der Konstanz der optischen Größen „n“ und „k“ in ihrer Abhängigkeit von der Dicke wurden die Schichten galvanisch verdünnt (Zelle, Fig. 7) und ihre Stärke aus der

Zeitdauer des Stromflusses nach dem Faradayschen Gesetz berechnet. Für jede Schichtdicke ließen sich nun „n" und „k" aus den gleichzeitig gemessenen Werten des reflektierten und des durchgelassenen Lichtes berechnen.

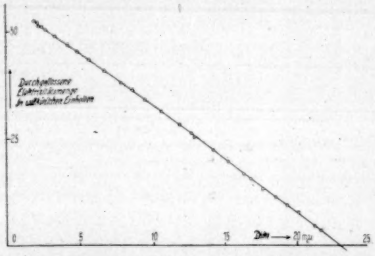

Fig. 9. Werte der aus der durchgeflossenen Elektrizitätsmenge berechneten Schichtdicken.

Es konnte völlige Konstanz der optischen Größen bis zu 2 mμ Stärke abwärts festgestellt werden. Fig. 9 zeigt die gemessenen Werte. Da die Verdünnung der Folien bei den späteren lichtelektrischen Untersuchungen durch Kathodenzerstäubung geschah, wurden die obigen Messungen im Zerstäubungsgefäß (Fig. 6, S. 29) wiederholt. Dabei ergab sich derselbe Tatbestand.

C. Die optischen Untersuchungen.

Die optische Untersuchung der Schichten geschah in folgender Weise:

Während sich die Schicht nach der Wägung wieder im Trockenofen befand, wurde die Empfindlichkeit der Kaliumzelle, die Intensität der Lampe und die Absorption der Meßzelle „ohne Schicht" gemessen. Diese Messungen wurden nach jeder Untersuchung wiederholt, da mit den Intensitätsschwankungen der Hg-Lampe und mit dem Beschlagen der Zellenquarzfenster gerechnet werden mußte.

Nach Einbringen der Schicht in die Meßzelle (Fig. 6, S. 29) und genauem Justieren wurde die Zelle evakuiert.

Als erste Messung wurde die lichtelektrische ausgeführt. Auf diese soll im Kapitel IV D eingegangen werden. Daran schloß sich die Bestimmung der Reflexion und der Durchlässigkeit. Das wurde ermöglicht durch Umlegen eines Schalters, der die Zuleitung der Kaliumzelle mit dem Elektrometer verband.

Nach der kathodischen Verdünnung wurden die Lichtintensitätsmessungen erneut ausgeführt. Nach Wiedererreichung des Hochvakuums wurde auch die lichtelektrische Elektronenemission erneut gemessen.

So war es möglich, innerhalb weniger Stunden die verschiedenen Messungen an einer Schicht durchzuführen.

Außerdem soll noch einmal hervorgehoben werden, daß die gesamte Optik während der ganzen Versuchsreihe über 40 verschiedene Schichtdicken unverändert erhalten werden konnte. Absorptionsmessungen an der Meßzelle ohne Schicht gegen Ende der jeweiligen Untersuchung zeigten, daß die Quartzfenster durch den bei der Kathodenzerstäubung entstehenden Metalldampf nicht meßbar beschlagen waren.

Das optische Verhalten der Folien konnte auch bei der galvanischen Verdünnung verfolgt werden. Der Gang der Untersuchung wurde schon anläßlich der Messungen zum Nachweis der Konstanz von „n" und „k" bei den verschiedenen Dicken beschrieben.

Durch nachfolgende Kontrollmessungen konnte auch hier festgestellt werden, daß sich die Quarzfenster nicht beschlugen und daß die Badflüssigkeit ihre optische Durchlässigkeit nicht änderte.

Als Ergebnis der optischen Messungen wurde folgendes gefunden:

Es war bei beiden Methoden, bei der Verdünnung durch Kathodenzerstäubung wie durch Elektrolyse, dasselbe. Die hier gezeigten Kurven und Tabellen enthalten Mittelwerte. Die Fig. 10 A zeigt die Werte für das reflektierte und das durchgehende Licht für die Wellenlänge $\lambda = 492$ mμ. Der homogene Verlauf der Kurven

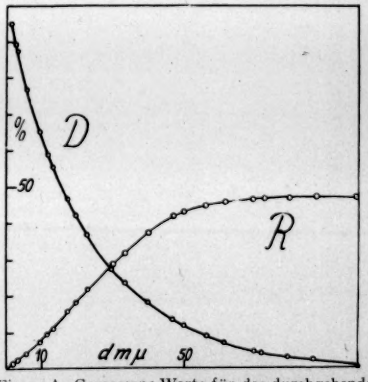

Fig. 10 A. Gemessene Werte für das durchgehende und reflektierte Licht in Abhängigkeit von der Schichtdicke für die Wellenlänge $\lambda = 492$ mμ.

zeigt, daß der zur Schichtdickenbestimmung beschrittene Weg der richtige gewesen sein muß. Die Tabelle I bringt dieselben Werte zahlenmäßig zusammengefaßt.

Tabelle I.

λ in mμ		% $d = 2$ mμ	% $d = 10$ mμ	% $d = 20$ mμ	% $d = 30$ mμ	% $d = 40$ mμ	% $d = 70$ mμ	% $d = 100$ mμ
492	R	0,35	6,59	17,9	28,0	37,0	46,2	47,2
	D	91,6	59,9	33,8	19,3	11,0	3,5	0,6
	A	8,07	33,5	48,3	52,0	52,5	51,3	52,2

Für das optische Verhalten des Goldes ist die Fig. 10B besonders kennzeichnend.

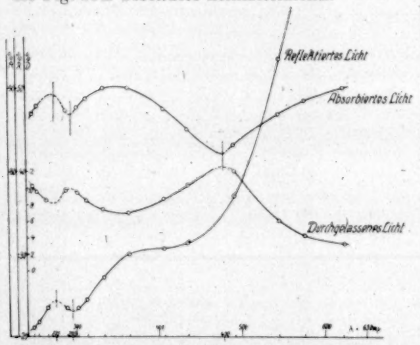

Fig. 10B. Gemessene Werte für das reflektierte, absorbierte und durchgelassene Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die Schichtdicke $d = 40$ mμ.

In Fig. 10B, die das reflektierte und das absorbierte Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge zeigt, interessieren besonders die Werte bei $\lambda = 479$ mμ, $\lambda = 295$ mμ und $\lambda = 275$ mμ.

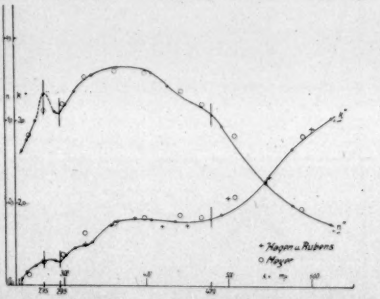

Fig. 11. Aus den optischen Messungen errechnete Werte des Brechungsexponenten n und des Extinktionskoeffizienten k in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Das bei $\lambda = 479$ mμ gelegene Absorptionsminimum bedingt die Farbe des Goldes.

Die beiden unteren Wendestellen $\lambda = 295$ mμ, $\lambda = 275$ mμ sind typisch für die gesamte Goldgruppe (Au, Ag, Cu), wie sie stets bei optischen Untersuchungen (18), (29) gefunden worden sind.

Fig. 11 endlich zeigt die Werte für „n" und für „k".

Zum Vergleich sind die von anderen Forschern gemessenen Werte mit eingetragen.

Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung. Tabelle II gibt die dazugehörige zahlenmäßige Zusammenstellung.

Tabelle II.

λ in mμ	n	k	λ in mμ	n	k
248	0,815	1,08	365	1,32	1,78
254	0,88	1,16	407	1,29	1,80
265	0,997	1,24	436	1,21	1,78
289	1,05	1,30	492	0,965	1,86
302	1,095	1,36	546	0,625	2,28
313	1,175	1,45	577	0,49	2,66
334	1,27	1,62	623	0,38	3,04

D. Die lichtelektrischen Messungen.

Zur Berechnung des Elektronenabsorptionskoeffizienten β für Gold nach der Formel (X) (S. 27) bedarf man der Kenntnis der Stärke des lichtelektrischen Stromes „N", bezogen auf die absorbierte Lichtmenge, des Lichtabsorptionskoeffizienten $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ und der Konstanten $K = \frac{nA}{2}$.

Zur Gewinnung von „N" wurden die lichtelektrischen Messungen ausgeführt, über deren Durchführung schon S. 31 berichtet worden ist. Fig. 12 und Tabelle III zeigen den Gang des Effektes mit der Schichtdicke für $\lambda = 256$ mμ und $\lambda = 238$ mμ, bezogen auf die absorbierte Lichteinheit. Das sich deutlich bei der Dicke $d_{(max)} = 10$ mμ zeigende Maximum ist das Erwartete. Es ist unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes. K. T. Compton und

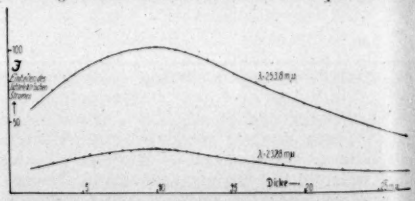

Fig. 12. Werte des lichtelektrischen Effektes in Abhängigkeit von den Schichtdicken für die Wellenlängen $\lambda = 253{,}8$ mμ und $\lambda = 237{,}8$ mμ.

L. W. Ross wie J. Goldschmidt und H. Dember fanden bei ihren Untersuchungen zwar zwei Maxima, sie konnten aber feststellen, daß das bei niederer Schichtdicke gelegene durch Altern

fast vollständig verschwand. Auch litten die Messungen der beiden Letztgenannten unter dem Mangel, daß sie für jede Dicke eine neue Schicht herstellen und in die Apparatur einsetzen mußten.

Tabelle III.

d (mμ)	$\lambda = 254$ mμ	$\lambda = 238$ mμ	d (mμ)	$\lambda = 254$ mμ	$\lambda = 238$ mμ
27,1	38,0	8,0	10,4	101,8	30,8
25,1	43,5	13,5	10,2	101,9	30,9
24,3	46,0	14,5	10,1	102,0	31,1
22,6	53,0	16,0	10,0	102,0	31,2
21,0	59,2	16,0	9,9	101,8	31,0
20,0	62,0	17,6	9,7	101,7	30,9
18,5	69,3	19,9	9,6	101,3	30,4
17,3	74,6	20,8	9,4	101,3	30,4
16,7	72,4	21,9	9,1	101,2	30,4
15,3	83,1	23,8	8,8	100,1	30,2
14,1	89,0	26,0	8,3	99,6	29,6
13,5	93,1	26,2	7,7	98,5	29,7
12,8	95,4	27,3	6,8	95,2	27,9
12,0	98,6	29,0	6,3	92,6	27,5
11,4	99,6	29,5	5,5	89,1	27,0
11,3	99,9	29,8	5,1	86,6	25,2
11,2	100,4	30,1	4,5	83,0	24,2
10,9	100,8	30,4	4,0	79,1	23,1
10,8	101,0	30,4	3,0	71,9	21,2
10,6	101,7	30,9	2,0	63,2	18,3

Die zweite Unbekannte in Formel (X) (S. 27) $\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}$ läßt sich ohne weiteres aus der Tabelle II berechnen.

Außerdem bedarf man noch der Kenntnis der Konstanten $K = \frac{nA}{2}$. Zu ihrer Bestimmung kann folgender Weg beschritten werden. Man differentiiert die Formel (X) nach d und setzt den erhaltenen Wert gleich o. Nach Einsetzen des Wertes $d_{(\max)} = 10\,\mathrm{m}\mu$ für d in die so erhaltene Gleichung erhält man ohne Schwierigkeit den zu $d_{(\max)}$ gehörigen Elektronenabsorptionskoeffizienten $\beta_{(\max)}$. Formel (X) enthält nun nur noch $K = \frac{nA}{2}$ als Unbekannte. Nach ihrer Bestimmung steht der Formel (X) in ihrer Anwendung für die verschiedenen Schichtdicken nichts mehr im Wege. Als Mittelwert für β ergibt sich nach ihr $\beta = 0{,}32\ \mathrm{m}\mu^{-1}$.

Nach der Definition von β kann $1/\beta$ als freie Weglänge λ der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen angesehen werden. λ ergibt sich nach dieser Rechnung für Gold zu $3{,}12 \cdot 10^{-7}$ cm. K. T. Compton und W. Ross (8) fanden auf die gleiche Weise für Platin $\lambda = 2{,}67 \cdot 10^{-7}$ cm, J. Goldschmidt und H. Dember (24a) ebenfalls für Platin $\lambda = 1{,}08 \cdot 10^{-7}$ cm.

V. Untersuchungen an Unterlageschichten.

Die Untersuchung des lichtelektrischen Effektes in seiner Abhängigkeit von der absorbierten Lichtmenge bei verschiedenen Schichtdicken erfordert ein genaues Erfassen der optischen Größen der Folien. Zur Bestimmung dieser Eigenschaften mußte sich diese Arbeit an Untersuchungen von Unterlageschichten anderer Forscher anschließen. Besonders in der letzten Zeit sind zusammenfassende Berichte über das große Gebiet der physikalischen Erscheinungen an dünnen Unterlageschichten veröffentlicht worden (26), (6).

Bei den sehr voneinander abweichenden Ergebnissen dieser Forschungen erschien es unerläßlich, die Frage zu klären, ob die Widersprüche in der durch Herstellungsweise bedingten Verschiedenheit der inneren Struktur begründet sein könnten. Eine besonders auffällige Erscheinung ist das Variieren der Farbe von Goldschichten von Rot zu Blau. Den Ursachen dieser Erscheinung ist bisher nicht nachgegangen worden. Es soll deshalb versucht werden, diesen Farbumschlag zu klären.

Öfter schon ist von Farbumschlägen in der Aufsicht berichtet worden. Man erklärte sie als besondere Eigenschaft der Metalle [H. Fritze (22)] oder deren Oxyde [W. Betz (4)] oder durch Interferenz [H. W. Edwards (14)].

Insoweit der Farbumschlag in der Durchsicht auftritt, muß ihm eine andere Erklärung gegeben werden.

An einzeln hergestellten Schichten zeigte sich folgendes experimentelles Ergebnis: je weiter die Unterlagsplatte von der Metalldampfquelle entfernt wurde, desto leichter ließ sich eine rotdurchscheinende Folie erreichen, im umgekehrten Falle stieg die Tendenz zum blauen Durchscheinen.

Da dieses Resultat an einzeln hergestellten Schichten gefunden worden war und deshalb von der verschiedenartigen Gewinnung abhängen oder sogar bedingt sein konnte, wurde zur Herstellung von Metallkeilen übergegangen. Sie gestatteten eine Verfolgung der einzelnen Erscheinungen an den verschiedensten Schichtdicken unter Ausschaltung der unterschiedlichen Herstellungseinflüsse.

In der auf S. 28 beschriebenen Zelle (Fig. 4 und 5) wurde unter die Glühspirale ein 150 mm langes, 20 mm breites und 0,1 mm starkes, vorher gut gereinigtes Glasblättchen gebracht. Nach Evakuieren der Zelle wurde mit Hilfe der Glühspirale Gold verdampft. Die Lage des Glasblättchens zur Glühspirale wird durch Fig. 5 (S. 28) verdeutlicht. Durch die Nähe des einen Blättchenendes zur Spirale und die große Entfernung des anderen Endes von der Spirale war ein

keilförmiger Metallniederschlag zu erwarten. Die Form des Keiles konnte durch die senkrechte Entfernung seiner Unterlage von der Metalldampfquelle variiert werden. Je größer diese Entfernung war, desto flacher gestaltete sich der Keil. Es war also auf diese Weise möglich, Keile mit größtmöglichem Dickenunterschied zur Untersuchung zu bringen.

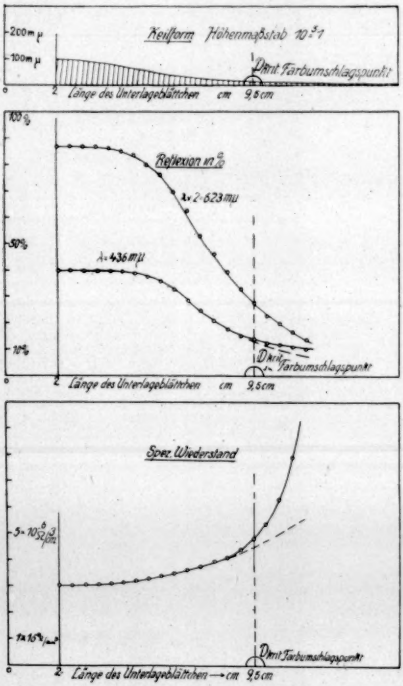

Fig. 13–15.

Fig. 13. Form des Keiles I, bei dessen Herstellung das Unterlageblättchen 50 mm von der Glühspirale entfernt war. Höhenmaßstab 10^5: 1.

Fig. 14. Reflexionskurven der Wellenlängen $\lambda = 623$ mμ und $\lambda = 436$ mμ des Keiles I in Abhängigkeit von der Keillänge.

Fig. 15. Werte des spezifischen Widerstandes des Keiles I in Abhängigkeit von der Keillänge.

Wesentlich für die Betrachtungen war die genaue Dickenbestimmung an den verschiedensten Stellen der Keile. Die Gesamtmenge des keilförmigen Metallniederschlages konnte durch Wägung des Glasblättchens vor und nach der Bedampfung, die Keildicke an den einzelnen Stellen selbst aus den optischen Messungen errechnet werden.

Bei näherer Betrachtung der Abhängigkeit der Schichtdicke von der Entfernung zur Glühspirale ergab sich aus den optischen Messungen, daß die jeweilige Dicke proportional dem reziproken Wert des Quadrates der Entfernung, multipliziert mit dem Sinus des vom Dampfstrahl und den Unterlageblättchen eingeschlossenen Winkels ist. Die Dicke D ergibt sich also zu $D = \frac{D_0 \sin \alpha}{r^2}$, wobei r die Entfernung des Keilelementes von der Glühspirale und D_0 die Dicke der Schicht senkrecht unter der Glühspirale bedeutet. Dieses Ergebnis war zu erwarten, da es sich bei dem Verdampfungsvorgang um eine Ausstrahlung handelt. Es bestand also nach den Wägungen zur Bestimmung der Gesamtmetallmenge die Möglichkeit, die Dicke der einzelnen Keilstellen aus den optischen Ergebnissen und der obigen Formel zu berechnen.

Die Zeitdauer der Verdampfung wurde so gewählt, daß die Keile senkrecht unter der Glühspirale eine Dicke von 100 mμ erhielten. Da diese Stelle zugleich ihre dickste war, konnten sie in ihrem Verhalten leicht verglichen werden.

Bei Herstellung der einzelnen Unterlageschichten war gefunden worden, daß, je größer der Abstand der Unterlage von der Spirale gewählt wird, es um so leichter ist, rotdurchscheinende Schichten zu erhalten. Diese Tatsache wurde bei der Keilherstellung bestätigt, und zwar zeigten die Keile senkrecht unter der Spirale blaue und in einigem Abstand von diesem Punkte rote Färbung. Die Fig. 13, 16, 19 geben die Formen der Keile in Überhöhung 10^5: 1 wieder, bei deren Herstellung die senkrechte Entfernung des Glasblättchens von der Glühspirale (Fig. 13, Keil I) 50 mm, (Fig. 16, Keil II) 30 mm und (Fig. 19, Keil III) 10 mm betrug. Die Stelle des Farbumschlages $D_{\text{krit.}}$ ist in den Figuren besonders gekennzeichnet.

In den Fig. 14, 17, 20 sind die Reflexionskurven der Wellenlängen $\lambda = 623$ mμ (rot) und $\lambda = 436$ mμ (blau) derselben Keile, wie sie bei der Besprechung der Lage des Umschlagpunktes betrachtet wurden, wiedergegeben. Man erkennt den normalen Verlauf der Kurven für $\lambda = 623$ mμ im Gegensatz zu dem für $\lambda = 436$ mμ. Die Kurve für die Wellenlänge $\lambda = 436$ mμ zeigt deutlich eine plötzlich erhöhte Reflexion rechts vom Umschlagpunkte, in dem Keilgebiet also, in dem die Schicht in der Durchsicht rot erscheint. Bei allen drei Keilen ist diese Tatsache deutlich zu erkennen. Der gestrichelte Teil der Kurven für $\lambda = 436$ mμ würde dem normalen Verlauf entsprechen.

Aus diesen Untersuchungen konnte die Ursache des Farbumschlages noch nicht erkannt werden. Da die Verwendung von Metallkeilen eine Erklärung durch verschiedenartige Herstellungseinflüsse ausschließt, mußte die Ursache des Farbumschlages in der Struktur der einzelnen Keilgebiete gesucht werden. Um ein abschließendes Urteil fällen zu können, wurden

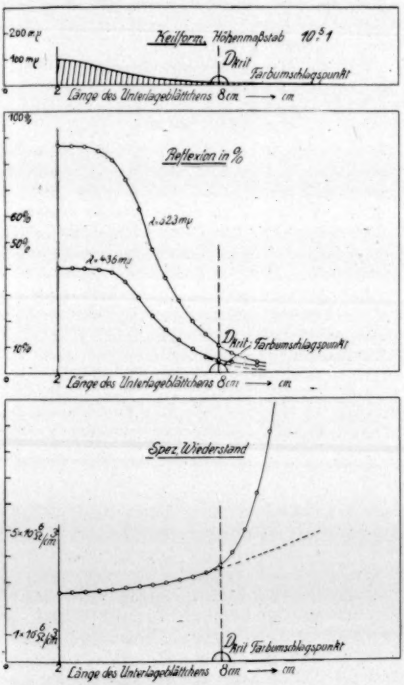

Fig. 16–18.

Fig. 16. Form des Keiles II, bei dessen Herstellung das Unterlageblättchen 30 mm von der Glühspirale entfernt war. Höhenmaßstab 10^5:1.

Fig. 17. Reflexionskurven der Wellenlängen $\lambda = 623$ mμ und $\lambda = 436$ mμ des Keiles II in Abhängigkeit von der Keillänge.

Fig. 18. Werte des spezifischen Widerstandes des Keiles II in Abhängigkeit von der Keillänge.

deshalb noch eingehende Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden die Metallkeile in Abständen von 5 mm aufgeschnitten und der Widerstand jedes Streifens gemessen. Oberhalb des Farbumschlagpunktes wuchs der spezifische Widerstand nur gering, während er bei geringeren Schichtdicken unterhalb des Farbumschlagpunktes stark anstieg. In Fig. 15, 18, 21 sind die gefundenen Werte in Abhängigkeit von der Dicke der schon früher besprochenen Keile kurvenmäßig aufgetragen.

Ein plötzliches Ansteigen des spezifischen

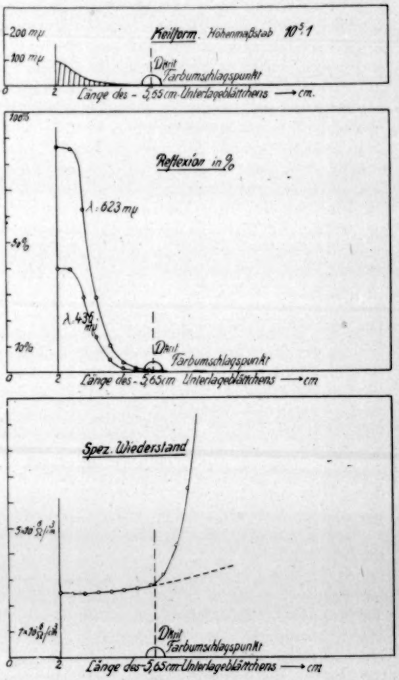

Fig. 19–21.

Fig. 19. Form des Keiles III, bei dessen Herstellung das Unterlageblättchen 10 mm von der Glühspirale entfernt war. Höhenmaßstab 10^5:1.

Fig. 20. Reflexionskurven der Wellenlängen $\lambda = 623$ mμ und $\lambda = 436$ mμ des Keiles III in Abhängigkeit von der Keillänge.

Fig. 21. Werte des spezifischen Widerstandes des Keiles III in Abhängigkeit von der Keillänge.

Widerstandes nach kleineren Schichtdicken zu ist bisher von allen Verfassern gefunden worden. Eigenartig ist jedoch die Tatsache, daß das erhöhte Ansteigen gerade am Farbumschlagpunkte festgestellt wird.

L. Hamburger (26) hat versucht, die Ursachen der verschiedenen Phasen des Anwachsens des spezifischen Widerstandes an Hand der schon bestehenden Theorien zu klären. Er vertritt die Meinung, daß das erste langsame Ansteigen durch die Thomsonsche Theorie, das spätere starke Ansteigen durch die F. G. Swannsche Korntheorie zu erklären sei. J. J. Thomson (63) begründete das unnormale Ansteigen des spezifischen Widerstandes durch eine Behinderung der Beweglichkeit der Elektronen. Liegt die Schichtdicke unterhalb des Wertes der freien Weglänge der Elektronen, so werden sie am Stromtransport behindert, und die Schicht bietet dem elektrischen Strome einen höheren Widerstand als zu erwarten wäre. F. G. Swann (62) dagegen suchte den Grund für das Anwachsen des spezifischen Widerstandes in der körnigen Struktur der Schicht. Wird die Schicht so dünn, daß die Körner nur in einfacher Schicht nebeneinander liegen, so werden die Übergangswiderstände sehr groß und der spezifische Widerstand nimmt extreme Werte an.

Danach läßt sich der in dieser Arbeit gefundene Tatbestand leicht erklären. In dem Gebiete der blauen Durchsicht ist ein in sich geschlossenes Metallgefüge vorhanden, am Farbumschlagpunkte ist dieses schon gelockert, und in dem Gebiete der roten Durchsicht sind nur noch einzelne lose Kristallverbände vorhanden. Unterstützt wird diese Anschauung durch die Erscheinung des Farbumschlages. Das plötzliche Wechseln in der Farbe der Durchsicht kann nur durch das Auftreten des Tyndalleffektes an den kleinen Kristallkörnchen erklärt werden.

Gestützt wird diese Anschauung noch besonders durch die G. Miesche (42) Theorie und durch die Messungsergebnisse an kolloiden Verteilungen von Metallen in Lösungsmitteln. Nach der Mieschen Theorie, wie nach den Ergebnissen dieser Messungen [R. Zsigmondy (60), H. Diesselhorst (12) und H. Freundlich (21)] müssen die Teilchen für „Blauabbeugung" eine Größe von 1–100 mμ besitzen. In dieser Größenordnung befinden sich die Keildicken an den verschiedenen Farbumschlagspunkten.

Es kann also gesagt werden, daß die Unterschiede in den Ergebnissen der verschiedenen Untersuchungen früherer Forscher an dünnen Unterlageschichten in deren innerer Struktur zu suchen sind. Und zwar hängt diese stark von den Herstellungsbedingungen ab. Befindet sich die Unterlageplatte bei der Bedampfung sehr nahe an der Metalldampfquelle, so wird die sublimierte Schicht eine besonders kleinkristalline Struktur besitzen. Mit der Entfernung von der Metallquelle wächst die Tendenz zur losen körnigen Struktur und damit zur Inkonstanz im optischen Verhalten und zum Anwachsen des spezifischen Widerstandes. Die Unterschiede in den Ergebnissen der lichtelektrischen Untersuchungen von O. Stuhlmann, K. T. Compton und L. W. Ross, J. Goldschmidt und H. Dember können also in den verschiedenen Herstellungsbedingungen gesucht werden. Sie verwendeten zwar alle die Kathodenzerstäubung zur Gewinnung ihrer Unterlageschichten, doch waren die übrigen Bedingungen, wie z. B. der Abstand zwischen Kathode und Unterlageblättchen, sehr verschieden.

Für die Herstellung der freien Folien für diese Arbeit konnte aus diesen Versuchen gefolgert werden, daß die Entfernung der Unterlage von der Glühspirale möglichst klein zu nehmen ist. Außerdem erschien es zur Erhaltung eines homogenen Gefüges vorteilhaft, die anfängliche Schicht möglichst dick (~ 100 mμ) zu machen und dann in freischwebendem Zustande zu verdünnen. Nur so konnte eine Inkonstanz im optischen Verhalten vermieden werden, denn ein Auftreten des Tyndalleffektes, der durch ein loses Nebeneinanderliegen der Metallaufbauteilchen bedingt wird, konnte nicht stattfinden. Beim Auftreten dieses Effektes würden die freischwebenden Schichten durch nichts mehr gehalten werden, die Schicht müßte sich auflösen. Dies geschieht tatsächlich bei einer Stärke von ~ 2 mμ.

Bis dahin mußten alle optischen Konstanten ihren gleichen Wert behalten, wie dies ja auch gefunden wurde und Vorbedingung der lichtelektrischen Messungen war.

Zusammenfassung.

1. Die theoretische Behandlung der optischen Erscheinungen an dünnen Schichten führten im Anschluß an L. Kellner zu einer Gleichungsform, die eine Erweiterung der bisher benutzten darstellt. Die Erweiterung erwies sich zur Erfassung der inneren mehrfachen Reflexion und der Interferenz als unerläßlich.

2. Die Theorie der Lichtelektronenemission dünner Schichten von A. Partzsch und W. Hallwachs konnte für freie Folien nur in ihren Grundgedanken übernommen werden. Als Ergebnis der Neubearbeitung ergab sich eine Formel, die mit den als Summe genommenen, von A. Partzsch und W. Hallwachs gefundenen Einzelformeln übereinstimmt.

3. Zur Untersuchung des lichtelektrischen Effektes an den verschiedenen Schichtdicken mußte zur Gewinnung der freien Folien ein neuer Weg eingeschlagen werden. Die Herstellung zunächst sehr dicker Folien und deren weitere

Verdünnung durch Kathodenzerstäubung im optischen Meßgefäß erschien für die Konstanz der optischen Verhältnisse und die Erlangung gleichbleibender Grundbedingungen für den Lichtelektronenstrom unerläßlich. Als Metall wurde Gold gewählt.

4. Bei den zur optischen Schichtdickenbestimmung angestellten Vorversuchen ergab sich, daß Brechungsexponent und Extinktionskoeffizient für die einzelne Wellenlänge bis zu einer Schichtdicke von 2 $m\mu$ konstant blieben. Damit war eine optische Dickenbestimmung bis zu dieser Stärke ermöglicht.

5. Die zur Erfassung der absorbierten Lichtmenge ausgeführten optischen Messungen führten bei ihrer Ausrechnung zu Werten für den Brechungsexponent und den Extinktionskoeffizienten, die sich denen von Meyer und von Hagen und Rubens gefundenen eng anschließen.

6. Die lichtelektrischen Messungen gestatteten die Errechnung des Absorptionskoeffizienten und der freien Weglänge der lichtelektrisch ausgelösten Elektronen. Absorptionskoeffizient β und freie Weglänge λ wurden als unabhängig von der Wellenlänge gefunden. Ihre Werte waren

$$\beta = 0{,}32\ m\mu^{-1} \quad \text{und} \quad \lambda = 3{,}12 \cdot 10^{-7}\ \text{cm}.$$

7. Zur Auffindung der Ursachen für die verschiedenartigen Ergebnisse früherer Untersuchungen an Unterlageschichten und als Vorarbeit für die Herstellung der zu den lichtelektrischen Messungen benötigten freien Folien wurden Unterlageschichten unter den verschiedensten Bedingungen hergestellt. Die dabei gefundenen Ergebnisse der Herstellungseinflüsse auf die innere Struktur der Schichten wurden erörtert und dabei gefunden, daß, je weiter sich die Unterlage von der Metalldampfquelle entfernt befindet, desto größer die Neigung zur körnigen Struktur und damit zum Auftreten des Tyndalleffektes ist.

Die Arbeit wurde am Physikalischen Institut der Sächsischen Technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt. Es sei dem Verfasser an dieser Stelle gestattet, Herrn Prof. Dr. H. Dember für die Anregung und freundliche Unterstützung und Herrn Dr. Richard Fleischer für seine zweckdienlichen Ratschläge geziemend zu danken.

Literaturverzeichnis.

1) N. Akulov, Zeitschr. f. Phys. **41**, 920, 1927.
2) R. B. Barnes u. M. Czerny, Phys. Rev. (38) **2**, 338, 1931.
3) R. S. Bartlett, Phil. Mag. **5**, 848, 1928.
4) W. Betz, Ann. d. Phys. **18**, 590, 1905.
5) G. Borelius, Ann. d. Phys. **77**, 109, 1925.
6) G. Braunsfurth, Ann. d. Phys. (5) **9**, 285, 1931.
7) P. W. Bridgman, Phys. Rev. **17**, 184, 1921.
8) K. T. Compton u. L. W. Ross, Phys. Rev. **13**, 374, 1919.
9) M. Czerny, Zeitschr. f. Phys. **65**, 600, 1930.
10) H. Dember, Verh. d. Phys. Ges. **13**, 313, 1911.
11) B. Dessau, Wied. Ann. **29**, 353, 1886.
12) H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Physik. Zeitschr. **16**, 419, 1915; **17**, 117, 1916.
13) P. Drude, Lehrbuch der Optik, Verlag Hirzel, Leipzig; Ann. d. Phys. **39**, 481, 1890; **51**, 77, 1894; **14**, 677, 1904.
14) H. W. Edwards, Phys. Rev. (38) **1**, 166, 1931.
15) J. Eggert, Lehrbuch der physikalischen Chemie.
16) M. Faraday, Phil. Trans. **147**, 145, 1857.
17) A. Féry, Journ. de Phys. **9**, 38, 1928.
18) K. T. Fischer, Ann. d. Phys. **68**, 414, 1899.
19) M. D. Fizeau, Compt. rend. **52** (1), 274, 1861.
20) K. Försterling, Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Kl. 1911.
21) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie.
22) H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915.
23) N. Galli, Diss. Göttingen 1913.
24) J. Goldschmidt, Diss. Dresden 1925; Ann. d. Phys. (4) **82**, 947, 1927.
24a) J. Goldschmidt u. H. Dember, Zeitschr. f. techn. Phys. **3**, 137, 1926.
25) E. Hagen u. H. Rubens, Ann. d. Phys. **1**, 352, 1900; **8**, 1, 1902; **8**, 432, 1902.
26) L. Hamburger, Ann. d. Phys. (5) **10**, 649, 802, 905, 1931; (5) **11**, 40, 1931.
27) K. Herrmann, Phys. Institut, Dresden 1922.
28) K. Höjendahl, Phil. Mag. **48**, 349, 1924.
29) J. H. Howey, Phys. Rev. **34**, 1440, 1929.
30) F. Kämpf, Ann. d. Phys. **16**, 308, 1905.
31) L. Kellner geb. Sperling, Zeitschr. f. Phys. **56**, 223, 1929.
32) Lord Kelvin, Baltimore Lectures, London 1904.
33) J. Königsberger u. W. J. Müller, Physik. Zeitschr. **6**, 849, 1905; **12**, 606, 1911.
34) A. Krüger, Ann. d. Phys. **32**, 583, 1887.
35) A. Kundt, Berl. Ber. Juli 1884; Ann. d. Phys. **27**, 59, 1886; **34**, 469, 1888.
36) E. Ladenburg, Ann. d. Phys. **12**, 588, 1903.
37) K. Lauch u. W. Ruppert, Physik. Zeitschr. **27**, 452, 1926.
38) A. C. Longdon, Phys. Rev. IX, **1**, 40, 1917.
39) O. R. Lummer u. F. Kurlbaum, Erfindung 1892, Herstellung von Metallfolien nach dem Wollaston-Verfahren.
40) M. A. Martin, Compt. rend. **56**, 1044, 1863.
41) W. Meier, Ann. d. Phys. **31**, 1017, 1910.
42) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **25**, 377, 1908.
43) J. Mooser, Ann. d. Phys. **42**, 639, 1891.
44) C. Müller, Berl. Ber. **58**, 464, 1925; Naturw. **14**, 43, 1926.
45) H. Murmann, Zeitschr. f. Phys. **54**, 741, 1929.
46) A. Oberbeck, Ann. d. Phys. **49**, 366, 1893.
47) A. Partzsch u. W. Hallwachs, Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.

48) H. B. Peacock, Phys. Rev. **27**, 477, 1926.
49) E. Perucca, Ann. d. Phys. (5) **4**, 266, 1930.
50) W. Planck, Physik. Zeitschr. **15**, 563, 1914.
51) P. Pogany, Physik. Zeitschr. **15**, 685, 1914; Ann. d. Phys. **49**, 531, 1916.
52) G. Quincke, Poggendorf. Ann. **129**, 56, 1866; Ann. d. Phys. **2**, 414, 1900.
53) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **35**, 157, 1918.
54) J. Robinson, Physik. Zeitschr. **13**, 276, 1912; Phil. Mag. **23**, 542, 1912; **25**, 115, 1913; **3**, 421, 1916.
55) W. C. Röntgen, Ann. d. Phys. **41**, 321, 1890.
56) H. Rubens u. E. Ladenburg, Ber. d. d. Phys. Ges. **24**, 749, 1907.
57) G. Rümelin, Physik. Zeitschr. **13**, 1222, 1912.
58) E. Rupp, Ann. d. Phys. **85**, 981, 1928.
59) C. H. Sharp, Ann. d. Phys. **3**, 210, 1900.
60) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, Ann. d. Phys. **10**, 1, 1903.
61) O. Stuhlmann jr., Phys. Rev. **13**, 109, 1919; Phil. Mag. **20**, 331, 1910; **22**, 854, 1911.
62) W. F. G. Swann, Phil. Mag. **28**, 467, 1914.
63) J. J. Thomson, Rapport Congr. Int. de Phys. **3**, 138, 1900.
64) G. P. Thomson, The Wave Mechanics of Free Electrons 1930, p. 74ff.
65) W. Voigt, Compendium der Physik Leipzig, Verlag Veit & Comp.; Ann. d. Phys. **35**, 76, 1888; **25**, 95, 1885.
66) B. T. Walker, Ann. d. Phys. **10**, 189, 1903.
67) R. H. Weber, Ann. d. Phys. **4**, 706, 1901.
68) S. Werner, Upsala 1914.
69) W. Wernicke, Pogg. Ann. **133**, 183, 1868; **155**, 87, 1875; Erg.-Bd. **8**, 1878.
70) W. Wien, Ann. d. Phys. **35**, 48, 1888.
71) O. Wiener, Ann. d. Phys. **31**, 629, 1887; **31**, 673, 1887.
72) P. Winch, Phys. Rev. (38) **2**, 321, 1931.

Dresden, im Juni 1932, Physikalisches Institut an der Technischen Hochschule zu Dresden.

(Eingegangen 12. Oktober 1932.)

Die Ausbildung der Maxwellverteilung im Langmuirschen Plasma.

Von D. Gábor.

Die homogene positive Lichtbogensäule ist der Sitz unzählbarer verwickelter Vorgänge. Irving Langmuir ist es gelungen, aus der verwirrenden Fülle von Erscheinungen ein Gesetz klar herauszuschälen: das Gesetz der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. Diese Gesetzmäßigkeit tritt in den verschiedensten Bogenentladungen in erstaunlicher Reinheit zutage[1]). Durch die von Langmuir entwickelten Sondenmethoden ist dieses Gesetz sogar viel genauer experimentell verifiziert als die Maxwellverteilung in Gasen.

1) I. Langmuir, Gen. El. Rev., S. 449ff., 1924 u. Ztschr. f. Phys. **46**, 271, 1927; R. Seeliger u. R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1931; Nottingham, Journ. O. Franklin Inst. **206**, 43, 1928 II u. **207**, 301, 1929.

Diese Gesetzmäßigkeit kann nichts zu tun haben mit den verwickelten, von der Natur des Gases abhängenden Elementarprozessen. Man kann sogar zeigen, daß sie sich gegen diese behaupten muß. Alle Vorgänge, wie Diffusion der Elektronen an die Wand, elastische[1]) und Anregungsstöße, müssen die Maxwellverteilung der Elektronen dauernd zu stören suchen. Wenn sie sich dennoch immer wieder ausbildet, so kann dies nur von Kräften herrühren, die übrigbleiben, wenn man sich aus dem Lichtbogen alle neutralen und angeregten Atome wegdenkt; also von den elektrostatischen Kräften zwischen den Ladungsträgern. Vereinfachen wir das Entladungsmodell noch weiter, indem wir von dem Längs- und Quergradienten in der Säule abstrahieren, so kommen wir zu einem Modell, das man Langmuirsches Plasma[2]) „im engeren Sinne" nennen kann. Dieses ist ein Gemisch von drei Gasen: vom Elektronengas mit der Temperatur T_-, dem positiven und dem negativen Ionengas[3]). Den beiden letzteren können wir nicht in aller Strenge Temperaturen zuordnen, es sei denn, daß die Gasdichte so groß ist, daß die Ionen praktisch die Gastemperatur annehmen. Für alle wesentlichen Zwecke kann man aber die Ionen als ruhend betrachten. Das ganze Gebilde ist elektrisch neutral, hat also die mittlere Raumladung Null. Das so schematisierte Plasmamodell weist offenbar eine weitgehende Ähnlichkeit auf mit dem Debye-Hückelschen Modell der starken Elektrolyte[4]), aber mit zwei wesentlichen Unterschieden: erstens ist hier auch das „Lösungsmittel" (das Gas) fortgefallen, wodurch sich im Gegensatz zu Elektrolyten große „freie Weglängen" ergeben, zweitens ist das Plasma nicht isothermisch.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß sich im schematisierten „statischen" Plasma eine Maxwellverteilung zwischen den Elektronen ausbilden muß. Voraussetzung hierfür ist ja, nach der Boltzmannschen Ableitung des Maxwellschen Gesetzes, lediglich ein aureichend

1) Der Verfasser konnte zeigen (noch nicht veröffentlicht), daß in Gasen, in denen die freie Weglänge der Elektronengeschwindigkeit proportional ist (hyperbolische Ramsauerkurve, mit guter Annäherung realisiert in Quecksilber, Kadmium und Zink), die elastischen Stöße die Maxwellverteilung nicht stören. Dies muß aber als Zufall betrachtet werden.

2) R. Seeliger, Naturwiss. **20**, 711, 1932.

3) In den quantitativen Betrachtungen werden wir die negativen Ionen vorläufig außer Betracht lassen können.

4) Debye u. Hückel, Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923; Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sc. **14**, 627, 1928; Niessen, Physik. Zeitschr. **33**, 405, 1932. Die beiden letztgenannten Arbeiten enthalten Anwendungen der Debye-Hückelschen Theorie auf das Plasma.

intensiver Energieaustausch zwischen den Elektronen, gleich welcher Art. Bei genügend intensiver Wechselwirkung der Elektronen ist es auch verständlich, daß die Elektronentemperatur sehr viel höher bleiben kann als die Gastemperatur, denn die Elektronen übertragen bei ihren Stößen nur einen sehr geringen Bruchteil ihrer Energie auf die Gasatome oder Ionen. Rätselhaft blieb aber bisher die enorme Intensität dieses Energieaustausches, die sich in der erstaunlich kurzen „Relaxationszeit" der Maxwellverteilung äußert.

Langmuir, der auch diese Erscheinung entdeckt hat, konnte die ungemein schnelle Ausbildung der Elektronentemperatur in vielen schönen Versuchen nachweisen. Einer von diesen sei kurz beschrieben[1]). Ein Bogen von 0,1 Amp. brannte in einem Rohr von 3 cm Durchmesser in Quecksilberdampf, der bei 15° gesättigt war. An die Wandung des Rohres schmiegten sich zwei Blechsonden an, die zusammen einen in der Länge aufgeschlitzten Zylinder bildeten. Die eine Sonde wurde auf verschiedene Potentiale gebracht. Hierbei mußte sie alle Elektronen oberhalb einer bestimmten Geschwindigkeit senkrecht zur Sonde wegfangen. Die zweite Sonde diente als Auffänger. An dieser wurde die Sondencharakteristik aufgenommen, woraus in bekannter Weise das Verteilungsgesetz der Elektronenenergie gewonnen werden konnte. Wenn nun das Potential der ersten Sonde gehoben wurde, so war an der zweiten zwar eine merkliche Verminderung der Elektronentemperatur feststellbar, aber das Verteilungsgesetz blieb ungestört maxwellisch. Es konnte kein Fehlen der schnellen Elektronen nachgewiesen werden, die an der gegenüberliegenden Sonde verschluckt wurden. Die Maxwellverteilung hatte sich also auf einer Strecke von weniger als 3 cm vollständig hergestellt. Dabei war im Grenzfalle die Elektronendichte nur $3{,}4 \cdot 10^9/\mathrm{cm}^3$, die Elektronentemperatur 36000°. Erst bei noch geringeren Elektronendichten und höheren Elektronentemperaturen zeigte sich plötzlich die erwartete Störung der Maxwellverteilung.

Langmuir hat als erster den Versuch unternommen, die kurze Relaxationszeit der Elektronen aus den elektrostatischen Kräften zu erklären[2]). Seine Rechnung ergab aber für das erwähnte Beispiel, daß ein Elektron mittlerer Geschwindigkeit während der Relaxationszeit einen Weg von etwa 6000 cm zurücklegen müßte, und dies ist bei jedem annehmbaren Umwegfaktor um etwa drei Größenordnungen größer als die beobachteten 3 cm. Langmuir schloß daraus, daß im Bogen bei höheren Stromdichten neuartige physikalische Effekte auftreten. Zum Teil vermutete er diese in den Plasmaschwingungen[1]).

Ich glaube nun zeigen zu können, daß die von Langmuir gefundene größenordnungsmäßige Diskrepanz keineswegs besteht, daß vielmehr die elektrostatischen Kräfte auch ohne Plasmaschwingungen eine Relaxationszeit von der experimentell gefundenen Größenordnung geben.

Zu diesem Ergebnis bin ich auf zwei verschiedenen Wegen gekommen. Der erste Weg, über den demnächst an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll, ist mehr formal. Aus der Anschauung, daß sich jedes Elektron unter dem Einfluß eines unregelmäßig pulsierenden Mikrofeldes bewegt, konnte eine partielle Differentialgleichung für den zeitlichen Verlauf kleiner Störungen der Maxwellverteilung aufgestellt werden, die eine gewisse Analogie aufweist mit der Gleichung für die Lichtausbreitung in trüben Medien. In dieser Gleichung konnte das Glied, das der „Streuung" durch die unregelmäßigen Mikrofelder entspricht, direkt berechnet werden. Hieraus würde sich aber noch keine Maxwellverteilung ergeben. Nun wurde – in Analogie zum Einsteinschen Gedanken bei der Aufstellung der Differentialgleichung für die Brownsche Bewegung – die Differentialgleichung durch ein Glied ergänzt, das vollständig durch die Bedingung bestimmbar ist, daß ja im stationären Zustand die Maxwellverteilung eine Lösung der Gleichung sein muß. Aus der so vervollständigten Gleichung ergeben sich nun die Zeitkonstanten für das Abklingen spezieller Störungen, der „Eigenfunktionen" der Differentialabgleichung. Unter diesen Zeitkonstanten gibt es eine größte, die man kurz als die Relaxationszeit der Maxwellverteilung bezeichnen kann.

Dieser Weg hat außer seiner Unanschaulichkeit den Nachteil, daß der Mechanismus des Ausgleichs im Dunkeln bleibt, so daß man vielleicht auch dem Einwand begegnen könnte, daß das postulierte Glied gar nicht elektrostatischer Natur ist. Aus diesem Grunde sei hier ein anschaulicherer und einfacherer Weg gezeigt, auf dem man zum selben Ziele kommen kann. Dieser zweiten Methode liegt folgende Anschauung zugrunde: Durch den Energieaustausch zwischen den Elektronen streben diese auf die mittlere Energie zu, pendeln aber durch die Stöße dauernd um ein mittleres Niveau herum. Wir könnten also das Schicksal eines Elektrons auflösen in ungedämpfte Schwingungen um den mittleren Energiewert als Ruhelage. Es genügt aber für unsere Zwecke, die mittlere Frequenz dieser Schwingungen zu ermitteln. Wir können dann als Relaxationszeit angenähert die Viertelperiode

1) Langmuir u. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 766, 1924.
2) Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 627, 1928.

1) Langmuir u. Tonks, Phys. Rev. **33**, 195, 1929.

dieser mittleren Schwingung ansehen, also die Zeit, in der ein Elektron, das augenblicklich einen großen Energiewert hat, im Mittel wieder durch die mittlere Energie geht, oder die Zeit, in der ein Elektron, das im Augenblick die mittlere Energie hat, einen großen Energiewert erreichen wird. In unserer Näherung sind die Schwingungen isochron. Eine weitere Näherung könnte den Einfluß der Amplitude auf die „mittlere Rückkehrzeit" zeigen. Wir glauben aber, daß unsere erste Näherung alles Wesentliche erkennen läßt.

Das Gegenfeld. Bevór wir in die Rechnungen eingehen, wollen wir uns von dem Mechanismus des Energieaustausches zwischen den Elektronen im Plasma ein anschauliches Bild machen.

Jedes Elektron im Plasma ist im zeitlichen Mittel umgeben von einer kugelsymmetrischen Wolke von Elektronen und positiven Ionen. Die Träger in der Wolke erzeugen am Ort des Elektrons ein „Mikrofeld", dessen Vektor wir mit $\mathfrak{g}$ bezeichnen. Dieser Vektor ändert sich dauernd nach Richtung und Größe. Infolge der im Mittel für alle Elektronen kugelsymmetrischen Wolke ist aber $\overline{\mathfrak{g}} = 0$.

Man kann nun aber leicht zeigen, daß die Wolke für Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeit nicht kugelsymmetrisch sein darf, denn in einem solchen Feld würde das Elektron seine Energie dauernd vergrößern. Nennen wir die Gesamtenergie des Elektrons H, seine kinetische Energie $E = \frac{1}{2} m v^2$. Wenn ein Elektron einem zweiten auf den Abstand r genähert wird, so muß man hierfür im ganzen die Arbeit $\varepsilon \Psi_{12} = \varepsilon^2 / r_{12}$ aufwenden. Auf das Elektron l entfällt hiervon die Hälfte als potentielle Energie, so daß seine Gesamtenergie ist:

$$H_1 = E_1 + \frac{1}{2} \varepsilon \cdot \Psi_{12} . \tag{1}$$

Befindet sich das Elektron im Felde von mehreren Elektronen i, so ist seine Gesamtenergie:

$$H = E + \frac{\varepsilon}{2} \sum \Psi_i . \tag{2}$$

Im Felde von positiven Ionen muß man hierzu noch addieren[1]) den Anteil

$$\frac{\mu}{m + \mu} \varepsilon \sum_{+} \Psi_k . \tag{3}$$

In dieser Arbeit sehen wir aber von der Wirkung der positiven Ionen ganz ab.

Wir berechnen den Mittelwert der Änderungsgeschwindigkeit der Elektronenenergie H. Der Mittelwert des Potentialgliedes in (2) bleibt unter allen Umständen unverändert, denn, wie wir später zeigen können, ist der Mittelwert der potentiellen Energie eines Elektrons unabhängig von der kinetischen Energie. Es ist also nur die Änderungsgeschwindigkeit der kinetischen Energie zu berechnen. Betrachten wir nur die x-Koordinate. In dieser Richtung steht das Elektron unter dem Einfluß des pulsierenden Mikrofeldes $\mathfrak{g}_x$. Dieses geht in schwankenden Perioden τ durch Null. Es sei zu Anfang einer solchen Periode die Geschwindigkeitskomponente $v_x = v_0$. Während der Periode τ ändert diese sich um den Betrag:

$$\Delta v + \frac{m}{\varepsilon} \int_0^\tau g_x dt . \tag{4}$$

Der Zuwachs der kinetischen Energie ist in dieser Zeit:

$$\Delta E_x = \left[\frac{2}{m} 2 v_0 \Delta v + \Delta v^2 \right] . \tag{5}$$

Während einer langen Zeit, die sehr viele Perioden τ umfaßt, verschwindet der Mittelwert des ersten Gliedes; $\overline{v_0 \cdot \Delta v} = 0$, wenn $\overline{\mathfrak{g}_x} = 0$ ist, wie wir angenommen haben, und es bleibt nur das zweite Glied übrig. Addieren wir diese in der Zeiteinheit und gleich für alle drei Koordinaten, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} \overline{H} = \overline{E} = \frac{3}{2} m \overline{\sum \Delta v^2} &= \frac{3\varepsilon^2}{2m} \overline{\sum \left[\int_0^\tau g_x dt \right]^2} \\ &= \frac{3\varepsilon^2}{2m} \overline{\sum \tau \left| \tau \left[\frac{1}{\tau} \int g_x dt \right]^2 \right.} \\ &= \frac{3\varepsilon^2}{2m} G^2 \cdot \Theta \cdot \sum \tau = \frac{3\varepsilon^2}{2m} G^2 \cdot \Theta . \end{aligned}\right| \tag{6}$$

Hier haben wir eingeführt

$$G^2 \cdot \Theta = \overline{\left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau g_x dt \right]^2 \cdot \tau} . \tag{7}$$

Setzt man in dieser Gleichung für Θ die tatsächliche mittlere Halbperiode der Pulsationen ein, d. h. die Reziproke der mittleren Zahl der Nulldurchgänge von g_x in der Zeiteinheit, so kann man G ansehen als die „mittlere äquivalente Feldstärke".

Da die rechte Seite von Gleichung (6) stets positiv ist, so ist also erwiesen, daß die Elektronenwolke um Elektronen einer bestimmten Geschwindigkeitsrichtung nicht kugelsymmetrisch sein kann. Die Wolke muß also in solcher Weise von der Kugelsymmetrie abweichen, daß eine Bremskraft g_x entsteht, die im Mittel der Elektronengeschwindigkeit entgegengerichtet ist.

1) Dem Elektron muß man als potentielle Energie den Anteil $M/m + M$ an der Arbeit $\varepsilon \Psi_k$ zuschreiben, die gegen eine innere Kraft zwischen dem Elektron und dem Ion am Elektron geleistet wird. Dieser verhält sich zur Arbeit am Ion wie M/m.

Wenn die Maxwellsche Verteilung realisiert ist, muß also für jede Geschwindigkeit gelten:

$$\bar{\dot{H}} = \frac{3\varepsilon^2}{2m} G^2 \cdot \Theta - \varepsilon \cdot g_v \cdot v = 0 . \qquad (8)$$

Die direkte Berechnung von g_v aus Gleichung (7) und (8) ist sehr mühsam. Man kann leicht zeigen, daß g_v für sehr kleine v mit v^2 ansteigen, und für sehr große v mit $1/v^2$ abnehmen muß. Man kann auch zeigen, daß für mittlere Geschwindigkeiten $G^2 \cdot \Theta$ nur wenig von v abhängen wird. Dies folgt schon daraus, daß $G^2 \cdot \Theta$ sich aus dem kugelsymmetrischen Teil der Ladungswolke berechnen läßt und eine Veränderung der Geschwindigkeit in erster Näherung nur den antisymmetrischen (in der Geschwindigkeitsrichtung spiegelbildlichen), nicht den kugelsymmetrischen Teil der Ladungsverteilung beeinflußt.

Die Gegenkraft g_v zeigt eine gewisse Analogie zur Debye-Hückel-Falkenhagenschen „Relaxationskraft" in Elektrolyten[1]), aber nur insofern, als beide durch unsymmetrische Ladungsverteilungen hervorgerufen werden. Ein grundsätzlicher Unterschied ist aber, daß die Debyesche Relaxationskraft eine Reibungskraft ist, da sie letzten Endes vom Lösungsmittel aufgefangen und in Wärme verwandelt wird. Die Kraft g_v wird dagegen von den Elektronen aufgefangen, sie dient also nur zum Energieaustausch innerhalb des Elektronengases, vermittelt also einen reversiblen Vorgang.

Die Pendelungen der Elektronenenergie. Zerlegen wir das Mikrofeld in zwei Teile

$$\mathfrak{g} = \mathfrak{g}_v + \mathfrak{g}' , \qquad (9)$$

wo $\mathfrak{g}_v$ den nur von der Geschwindigkeit abhängigen Mittelwert des Gegenfeldes bedeutet. Wir haben dann, da $\overline{\mathfrak{g}'} = 0$,

$$\overline{g^2} = g_v^2 + \overline{g'^2} . \qquad (10)$$

Wir können jetzt die zur Beschreibung des Pendelungsvorganges erforderlichen Größen $\dot{H}$ und $\ddot{H}$ berechnen. Aus (2) ergibt sich unter Beachtung von $\mathfrak{g} = -\operatorname{grad} \Psi$:

$$\left.\begin{aligned} \dot{H} &= \dot{E} + \frac{\varepsilon}{2}\left[\sum (\mathfrak{v} \cdot \operatorname{grad} \Psi_i) + \sum \frac{\partial \Psi_i}{\partial t}\right] \\ &= \varepsilon\,(\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{g}) - \frac{\varepsilon}{2}\left[\mathfrak{v} \sum \mathfrak{g}_i - \sum (\mathfrak{v}_i \mathfrak{g}_i)\right] . \end{aligned}\right| \qquad (11)$$

Hier bedeutet $\mathfrak{g}_i$ die vom Elektron i an der Stelle des Zentralelektrons (ohne Index) ausgeübte Feldstärke. Es ist aber

$$\sum \mathfrak{g}_i = \mathfrak{g} , \qquad (12)$$

also

$$\dot{H} = \frac{\varepsilon}{2}\left[(\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{g}) + \sum (\mathfrak{v}_i \mathfrak{g}_i)\right] . \qquad (13)$$

Die zweite Ableitung nach der Zeit ergibt unter Beachtung von

$$\dot{\mathfrak{v}} = \frac{\varepsilon}{m} \mathfrak{g} \qquad (14)$$

$$\dot{\mathfrak{v}}_i = \frac{\varepsilon}{m} (-\mathfrak{g}_i + \mathfrak{g}_i^*) , \qquad (15)$$

wo $\mathfrak{g}_i^*$ die von allen übrigen Trägern auf das i-te Elektron ausgeübte Kraft bedeutet

$$\left.\begin{aligned} \ddot{H} &= \frac{\varepsilon}{2}\left[(\dot{\mathfrak{v}} \cdot \mathfrak{g}) + \left(\mathfrak{v} \frac{\partial \mathfrak{g}}{\partial t}\right) + \sum (\dot{\mathfrak{v}}_i \mathfrak{g}_i) + \frac{d}{dt} \sum (\mathfrak{v}_i \mathfrak{g}_i)\right] \\ &= \frac{\varepsilon}{2}\left[\frac{\varepsilon}{m} \mathfrak{g}^2 + \left(\mathfrak{v} \cdot \frac{d\mathfrak{g}}{dt}\right) - \frac{\varepsilon}{m} \sum \mathfrak{g}_i^2 + \frac{\varepsilon}{m} \sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_i^* + \frac{d}{dt} \sum (\mathfrak{v}_i \cdot \mathfrak{g}_i)\right] . \end{aligned}\right| \qquad (16)$$

Bei der Mittelwertsbildung verschwindet das zweite und das fünfte Glied. Das dritte können wir umformen:

$$\sum \mathfrak{g}_i^2 = [\sum \mathfrak{g}_i]^2 - \sum \sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_k = \mathfrak{g}^2 - \sum \sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_k . \qquad (17)$$

Das vierte Glied ist nach der Mittelwertsbildung

$$\overline{\sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_i^*} = \overline{\mathfrak{g}_i} \sum \mathfrak{g}_i^* = \overline{\mathfrak{g}_i} \mathfrak{g}_v . \qquad (18)$$

Dies ergibt sich als verschwindend klein gegen den Rest von (16), da ein Elektron in der Wolke nur einen geringen Bruchteil der Bremskraft aufnimmt, also $\overline{\mathfrak{g}_i} \ll \mathfrak{g}_v$ ist. Wir erhalten also

$$\bar{\ddot{H}} = \frac{\varepsilon^2}{2m} \overline{\sum \sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_k} . \qquad (19)$$

Der Mittelwert auf der rechten Seite läßt sich zerlegen in einen Teil, der von der symmetrischen, und einen Teil, der von der antisymmetrischen Ladungsverteilung in der Wolke herrührt. Der antisymmetrische Teil der Wolke liefert ein Glied von der Größe g_v^2, den Rest, der vom symmetrischen Teil herrührt, deuten wir durch das Zeichen o an:

$$\bar{\ddot{H}} = \frac{\varepsilon^2}{2m} \left[g_v^2 + \overline{\sum_0 \sum \mathfrak{g}_i \mathfrak{g}_k}\right] . \qquad (20)$$

Dieser Ausdruck, der die mittlere „Beschleunigung" der Energie darstellt, muß für $H = \bar{H}$ verschwinden. Wir gewinnen also eine neue Formel

[1]) Im Plasma wurde die entsprechende Kraft im Falle schwacher Ionisation von Niessen, l. c., berechnet.

für g_v^2, die aber im Gegensatz zu (8) nur für Elektronen der mittleren Energie gilt:

$$-g_v^2 = \overline{\sum_0 \sum \varepsilon_i \varepsilon_k} \quad \text{für } H = \overline{H}. \tag{21}$$

Wir werden diesen Mittelwert später berechnen, er ergibt sich aus einer verhältnismäßig einfachen Rechnung.

Um die Gleichung für die Pendelungen aufzustellen, entwickeln wir $\ddot{H}$ in der Nähe von $H = \overline{H}$ in eine Reihe:

$$\ddot{H} = \frac{d\ddot{H}}{dH}\Delta H + \frac{1}{2}\frac{d^2\ddot{H}}{dH^2}\Delta H^2 + \dots \tag{22}$$

Wir brechen die Reihe nach dem ersten Glied ab. Dies bedeutet, vorausgesetzt, daß $\frac{d\ddot{H}}{dH} < 0$ ist, eine Gleichung für harmonische Schwingungen mit der Kreisfrequenz

$$\omega^2 = -\frac{d\ddot{H}}{dH}. \tag{23}$$

Bei der Ableitung nach H brauchen wir nur die Abhängigkeit von der kinetischen Energie zu berücksichtigen, denn die potentielle Energie ist, wie oben schon erwähnt, von E und daher auch von H im Mittel unabhängig. Es ist also

$$\frac{d\ddot{H}}{dH} = \frac{2}{m}\frac{d\ddot{H}}{dv^2} = \frac{1}{mv}\frac{d\ddot{H}}{dv}. \tag{24}$$

Im Ausdruck (20) für H ist das zweite Glied eine Funktion des kugelsymmetrischen Teiles der Wolke und daher von v in erster Näherung unabhängig. Folglich ist

$$\frac{d\ddot{H}}{dH} = \left(\frac{\varepsilon}{m}\right)^2 \frac{g_v}{v}\frac{dg_v}{dv}. \tag{25}$$

Hier müssen wir jetzt g_v aus (8) einsetzen. Wie schon oben bemerkt, ist $G^2 \cdot \Theta$ auch eine Funktion der kugelsymmetrischen Verteilung in der Wolke, also von v nahezu unabhängig. Wir erhalten also aus (8)[1]

$$\frac{dg_v}{dv} = -\frac{g_v}{v}. \tag{26}$$

Setzen wir dies in (25) und (23) ein, so ergibt sich für die Kreisfrequenz der Pendelungen der Ausdruck:

$$\omega = \frac{\varepsilon}{m}\frac{g_v}{v}. \tag{27}$$

Die „Relaxationszeit", also eine Viertelperiode der Pendelung, ergibt sich zu

$$\vartheta = \frac{\pi}{2\omega} = \frac{\pi m v}{2\varepsilon g_v} = \frac{\pi m \overline{v^2}}{2\varepsilon g_v v} = \frac{3\pi}{4}\frac{kT_-}{\varepsilon g_v v}. \tag{28}$$

Unter v ist hier die der mittleren Energie $3/2\,kT_-$ entsprechende Geschwindigkeit zu verstehen, also $\sqrt{\overline{v^2}}$. Führen wir an ihrer Stelle die mittlere lineare Geschwindigkeit $\bar{v} = \sqrt{8\,\overline{v^2}/3\pi}$ ein, so ergibt sich schließlich:

$$\vartheta = 1{,}44 \cdot \frac{3/2\,kT_-}{\varepsilon g_v \cdot v}. \tag{29}$$

Sehen wir ab von dem unbedeutenden und naturgemäß auch etwas willkürlichen Faktor 1,44, so können wir sagen: Die Relaxationszeit ist die Zeit, in der das Gegenfeld an einem Elektron mittlerer Geschwindigkeit die Arbeit $3/2\,kT_-$ leistet, in der sie also die mittlere kinetische Energie der Elektronen gerade vernichten würde. Dieser Satz, so plausibel er auch erscheint, kann keineswegs als selbstverständlich angesehen werden. Man könnte ihn allerdings auch einfacher herleiten.[1]) Die hier gegebene Ableitung hat aber den Vorteil, daß sie uns in Formel (21) eine verhältnismäßig einfache Vorschrift zur Berechnung des Gegenfeldes g_v für die mittlere Elektronenenergie liefert.

Die Ladungswolke. Wir haben die Relaxationszeit auf das Gegenfeld zurückgeführt und für dieses den Ausdruck (21) gefunden. Um diese Formel auszuwerten, müssen wir erst einige Eigenschaften der Ladungswolke um ein Elektron kennenlernen.

Die kugelsymmetrische Ladungswolke ist charakterisiert durch die zwei Funktionen $\bar{\varrho}_{--}$ und $\bar{\varrho}_{-+}$. Diese stellen die mittlere Verteilungsdichte von Elektronen gegen Elektronen bzw. von Ionen gegen Elektronen dar. In der Debye-Hückelschen Theorie werden diese Mittelwerte unmittelbar aus dem Boltzmannschen Prinzip gewonnen. Im Elektrolyten ist:

$$\begin{aligned} \bar{\varrho}_{--} &= n\varepsilon \cdot e^{\frac{\varepsilon\Psi}{kT}} \\ \bar{\varrho}_{-+} &= n\varepsilon \cdot e^{-\frac{\varepsilon\Psi}{kT}} \end{aligned} \tag{30}$$

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Boltzmannschen Prinzips ist aber Isothermie. Diese Forderung ist bei Elektrolyten streng erfüllt, denn die Ionen setzen sich durch viele Stöße dauernd in thermisches Gleichgewicht mit den Teilchen des Lösungsmittels. Im Langmuirschen Plasma „im engeren Sinne" besteht aber keine Isothermie, die freien Weglängen sind vielfach größer als der Debyesche Radius $1/\varkappa$. Wir kommen hier den tatsächlichen Verhältnissen sehr viel näher, wenn wir die Zusammenstöße mit Gasmolekülen ganz vernachlässigen und die Ionen und Elektronen als frei fliegend betrachten.

Um die in diesem Falle eintretende Verteilung zu berechnen, schicken wir einen Satz voraus: Die relativen Geschwindigkeiten der Moleküle von zwei Gasen mit den Temperaturen T_1 und T_2 und den Massen m_1 und m_2 sind auch nach

1) Für größere Geschwindigkeiten fällt g_v mit $1/v^2$ ab. Dann wäre $dg_v/dv = -2g_v/v$. Der Faktor 2 ist praktisch irrelevant. In Formel (29) würde dann der Faktor 1,02 statt 1,44 erscheinen.

1) Veröffentlichung demnächst.

dem Maxwellschen Gesetz verteilt, und zwar nach der „relativen Temperatur" T_{12}, wo:

$$\frac{T_{12}}{m_{12}} = \frac{T_1}{m_1} + \frac{T_2}{m_2}. \qquad (31)$$

Hier bedeutet m_{12} die „reduzierte Masse"

$$m_{12} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.^{1}) \qquad (32)$$

Die relative Temperatur von Elektronen gegen Elektronen ist also

$$T_{--} = 2T_-, \qquad (33)$$

die relative Temperatur von Elektronen gegen Ionen

$$T_{-+} = \frac{M}{m+M} T_- + \frac{m}{m+M} T_+ \cong T_-. \qquad (34)$$

Für die relative Bahn zweier stoßenden Teilchen ist aber nur die relative Geschwindigkeit (oder die relative Energie) maßgeblich. Wir können daher das Problem so fassen: Im Zentrum der Wolke befindet sich ein Elektron, umgeben von Elektronen, die in unendlich großer Entfernung ein Gas mit der Temperatur $2T$ bilden. Das Elektron ist umgeben von einem kugelsymmetrischen Potentialfeld $\Psi(r)$. Wie ist die Dichte und Geschwindigkeitsverteilung als Funktion von r oder Ψ?

Infolge der Kugelsymmetrie ergibt sich die Lösung leicht aus der Anwendung von Energiesatz und Flächensatz. Es zeigt sich, daß die Verteilung der Boltzmannschen Formel gehorcht, aber mit der Temperatur $2T_-$[2]).

$$\bar{\varrho}_{--} = n\varepsilon \cdot e^{\frac{\varepsilon\Psi}{2kT_-}}. \qquad (35)$$

In ähnlicher Weise ergibt sich für die Verteilung der positiven Ionen in der Wolke

$$\bar{\varrho}_{-+} = n\varepsilon \left| \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{-\varepsilon\Psi}{kT_-}} + e^{-\frac{\varepsilon\Psi}{kT_-}} \left[1 - \Phi\left(\sqrt{\frac{-\varepsilon\Psi}{kT_-}} \right) \right] \right|. \qquad (36)$$

Φ bedeutet hier das Gaußsche Fehlerintegral. Für kleine Ψ geht dieser Ausdruck asymptotisch in $n\varepsilon_- e^{-\varepsilon\Psi/kT_-}$ über.[3])

Wir können nun in der gleichen Weise wie Debye und Hückel Ψ berechnen. In der Debyeschen Näherung erhält man

$$\Psi = -\frac{\varepsilon}{r} e^{-\varkappa r} \qquad (37)$$

mit

$$\varkappa = \sqrt{\frac{6\pi n\varepsilon^2}{kT_-}}. \qquad (38)$$

Die Debyesche Länge $1/\varkappa$ wird also $\sqrt{\frac{4}{3}}$ mal größer als im isothermischen Fall.

Die Ladungswolke um ein Elektron enthält insgesamt eine überschüssige positive Elementarladung. Im isothermen Elektrolyten verteilt sich diese Ladung fast genau im Verhältnis 1 : 1 auf überschüssige positive und auf das Manko von negativen Ionen.[4]) Im Plasma haben wir dagegen ein Verhältnis 2 : 1, d. h. wir haben einen Überschuß von 2/3 positiven Ionen und ein Manko von 1/3 Elektronen in der Wolke.

Eine wichtige Funktion, die wir später brauchen werden, ist das Elektronenmanko innerhalb einer Kugel vom Radius r. Sein Verhältnis zum gesamten Elektronenmanko nennen wir $\eta_i(r)$:

$$\eta_i(r) = \frac{\int_0^r (n\varepsilon - \varrho_-) r^2 dr}{\int_0^\infty (n\varepsilon - \varrho_-) r^2 dr}. \qquad (39)$$

Da diese Funktion erst für größere r merklich wird, können wir für ϱ_- mit der ersten Näherung rechnen:

$$\left.\begin{aligned} (n\varepsilon - \varrho_-) &= n\varepsilon \left(1 - e^{\frac{\varepsilon\Psi}{2kT_-}}\right) \cong -\frac{n\varepsilon^2}{2kT_-}\Psi \\ &= \frac{n\varepsilon^3}{2kT_-} \frac{1}{r} e^{-\varkappa r}. \end{aligned}\right| \qquad (40)$$

Dies ergibt:

$$\eta_i(r) = \frac{\int_0^r e^{-\varkappa r} \cdot r \cdot dr}{\int_0^\infty e^{-\varkappa r} r \cdot dr} = 1 - e^{-\varkappa r}(1 + \varkappa r). \qquad (41)$$

Eine Kugel vom Radius r enthält also ein Elektronenmanko von

$$\frac{\varepsilon}{3} [1 - e^{-\varkappa r}(1 + \varkappa r)]. \qquad (42)$$

Berechnung des Gegenfeldes für Elektronen mittlerer Energie. Wir haben oben abgeleitet (21):

$$-g_e^2 = \overline{\sum_i \varrho_i \sum_k \varrho_k} = \overline{\sum_i \varrho_i \sum_{(i)} \varrho_k}. \qquad (43)$$

$\sum g_k$ stellt die Feldstärke dar, die von allen Elektronen, mit Ausnahme des i-ten Elektrons, am zentralen Elektron erzeugt wird.

1) Dieser Satz scheint (zumindest in dieser Form) nicht bekannt zu sein, obwohl eine spezielle Anwendung davon, daß nämlich die mittlere relative Geschwindigkeit $\sqrt{2}$ mal die mittlere Geschwindigkeit ist, oft benutzt wird.

2) Für ebene Abstoßungsfelder ist dieser Satz wohlbekannt. Er gilt auch für zylindrische Felder. In allen diesen Fällen ist dies aber ein zufälliges Ergebnis der Symmetrieeigenschaften und hat an sich nichts mit dem Boltzmannschen Prinzip zu tun.

3) Darstellung in Zeitschr. f. techn. Physik im Druck.

4) Überschuß und Manko stets gegen die mittlere Dichte $n\varepsilon$ gerechnet.

Teilen wir den Raum um das zentrale Elektron in so kleine Volumelemente Δv auf, daß die gleichzeitige Anwesenheit von zwei Elektronen in Δv ein äußerst seltenes Ergebnis darstellt, dann trägt ein Volumelement entweder gar nichts zur Summe (30) bei oder, wenn es gerade ein Elektron enthält, den Betrag:

$$\frac{\varepsilon}{r^2}\sum_k \vartheta_k . \tag{44}$$

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron sich in Δv aufhält, ist $\bar{\varrho}_- \Delta v/\varepsilon$. Es wird also

$$-g_v^2 = \sum \frac{\bar{\varrho}\,\Delta v}{r^2}\,\overline{\sum \vartheta_k} . \tag{45}$$

Den Mittelwert von $\Sigma \vartheta_k$ müßte man in aller Strenge aus der „bipolaren" Elektronenwolke berechnen, also aus der Wolke, die um zwei Elektronen herum entsteht, die man im Abstand r festhält. Das Problem vereinfacht sich aber sofort außerordentlich, wenn wir bedenken, daß zum Summanden von (45) nur solche Elektronen merklich beitragen können, die weder dem zentralen, noch dem i-ten Elektron zu nahe liegen. Wir sehen dies folgendermaßen ein: Wenn r genügend groß ist, so kann man beide Elektronen für sich betrachten. Beide sind umgeben von ihrer kugelsymmetrischen Elektronenwolke. Die Wolke des ersten erzeugt an diesem selbst selbstverständlich kein mittleres Feld. Die Wolke des zweiten wirkt dagegen im Mittel so, als wäre das gesamte mittlere Elektronenmanko, also $\varepsilon/3$, in i zusammengeballt, so daß das i-te Elektron zu $1/3$ abgeschirmt ist. Verkleinern wir nun den Abstand r, so werden sich die Felder der zentralen und der i-ten Wolke superponieren. In erster Näherung superponieren sich auch die Verteilungen. Der relative Fehler, den man bei der Superposition begeht, ist auf alle Fälle von derOrdnung

$$\frac{\varepsilon(\Psi+\Psi_i)}{2kT_-} .$$

Dies sei f genannt. Um die Stellen auszuschließen, wo die Superposition der Verteilungen einen Fehler größer als f hervorruft, müssen wir also zwei Kugeln um die beiden Elektronen ausschließen von einem Radius, der in der Größenordnung durch folgende Gleichung bestimmt wird:

$$\frac{\varepsilon\Psi}{2kT_-} \approx \frac{\varepsilon^2}{2RkT_-} = f. \tag{46}$$

Mit Hilfe von (40) kann man aber zeigen, daß diese Kugeln nur den Bruchteil

$$\varkappa R \approx \varepsilon^3 n^{\frac{1}{2}} (kT_-)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{f} \tag{47}$$

des gesamten Elektronenmankos enthalten können. Es sei z. B. bei $n = 10^{11}$, $T_- = 10000°$ und wir lassen einen Fehler von 1 Proz. zu, so ist $\varkappa R \approx 2 \cdot 10^{-3}$. Wir dürfen also bei Zulassung eines Fehlers von der Größenordnung 1 Proz. die Verteilungen unbedenklich superponieren.

$\overline{\Sigma \vartheta_k}$ ist dann einfach so zu berechnen, als ob das Elektronenmanko $-\frac{\varepsilon}{3}\eta(r)$ in i zusammengeballt wäre, denn nur das Elektronenmanko innerhalb der Kugel mit dem Mittelpunkt i, die durch das zentrale Elektron geht, trägt zu $\overline{\Sigma \vartheta_k}$ bei. Aus (45) wird:

$$g_v^2 = \frac{\varepsilon}{3}\sum \eta(r)\bar{\varrho}_- \frac{\Delta v}{r^4} . \tag{47}$$

Gehen wir auf ein Integral über, so erhalten wir schließlich:

$$g_v^2 = \frac{4}{3}\pi\varepsilon \int_0^\infty \eta(r)\bar{\varrho}_- \frac{dr}{r^2} . \tag{48}$$

Um dieses Integral auszuwerten, ist es zweckmäßig, das Integrationsgebiet in zwei Teile aufzuteilen, und zwar in die Kugel innerhalb des Debyeschen Radius $1/\varkappa$ und in den unbegrenzten Raum außerhalb dieser Kugel. Im ersten Teil können wir für das Potential $-\varepsilon/r$ setzen, mit einem größten Fehler von 63,5 Proz. gegen den genauen Ausdruck (37), was aber in $\bar{\varrho}_-$ nur einen Fehler von

$$0{,}635 \cdot \frac{\varepsilon^2\varkappa}{2kT_-}$$

bedeutet. Für $n = 10^{11}$, $T_- 10^4$ ist aber $\varepsilon^2\varkappa/kT_-$ nur etwa $5 \cdot 10^{-5}$. Für $\eta(r)$ setzen wir in diesem ersten Bereich die aus (41) abgeleitete Näherungsformel

$$\eta(r) = \frac{1}{2}(\varkappa r)^2\left[1 - \frac{2}{3}\varkappa r + \frac{1}{4}(\varkappa r)^2\right] . \tag{49}$$

Der größte Fehler, verglichen mit der genauen Formel (41), ist etwa 7 Proz. (Der Fehler im Integral ist aber noch erheblich kleiner.) Mit dieser Näherung ist dann der erste Teil des Integrals für g_v^2:

$$\frac{4}{3}\pi n\varepsilon^2 \int_0^{\frac{1}{\varkappa}} e^{-\frac{\varepsilon^2}{2kT_-}} \frac{1}{2}(\varkappa r)^2\left[1 - \frac{2}{3}(\varkappa r) + \frac{1}{4}(\varkappa r)^2\right]\frac{dr}{r^2} . \tag{50}$$

Die Auswertung dieses Integrals ergibt mit einem Fehler von der Größenordnung $\varepsilon^2\varkappa/2kT_-$, also weniger als 10^{-4}, den Wert

$$\frac{4}{3}\pi n\varepsilon^2 \cdot \frac{7}{24}\varkappa . \tag{51}$$

Im Bereich $r > 1/\varkappa$ setzen wir mit einem Fehler, der kleiner ist als $\varepsilon^2\varkappa/2kT_-$, die Dichte $\bar{\varrho}_- = n\varepsilon$.

Für $\eta(r)$ können wir jetzt den genauen Ausdruck (41) einsetzen. Der zweite Teil von g_v^2 ist also

$$\frac{4}{3}\pi n\varepsilon^2 \int_{\frac{1}{\varkappa}}^{\infty} \left(1 - \varepsilon^{-\varkappa r}(1+\varkappa r)\right)\frac{dr}{r^2}, \qquad (52)$$

und dies ergibt sich streng zu

$$\frac{4}{3}\pi n\varepsilon^2\left(-2\varkappa E i(-1)\right) = \frac{4}{3}\pi n\varepsilon^2 \cdot 0{,}439\varkappa. \qquad (53)$$

$E\,i$ bedeutet das Exponentialintegral. Es ist interessant, daß der Beitrag der Elektronen außerhalb der Debyeschen Kugel rund 1,5mal größer ist als der Beitrag der inneren Elektronen. Insgesamt ergibt sich also

$$g_v^2 = 2{,}97_- \varepsilon^2 n \cdot \varkappa. \qquad (54)$$

Setzen wir hier $\varkappa$ aus (38) ein, so erhalten wir schließlich

$$g_v^2 = 12{,}8 \cdot \varepsilon^3 n^{\frac{3}{2}} (kT_-)^{-\frac{1}{2}}. \qquad (55)$$

Für die Zahlenrechnung schreiben wir mit $\varepsilon = 4{,}74 \cdot 10^{-10}$, $k = 1{,}36 \cdot 10^{-16}$, wenn g_v^* das Gegenfeld in Volt/cm bedeutet:

$$g_v^* = 0{,}32 \cdot \left(\frac{n}{10^{10}}\right)^{\frac{3}{4}} \left(\frac{T_-}{10^4}\right)^{-\frac{1}{4}} \text{Volt/cm}. \qquad (56)$$

Dies ergibt im Falle eines typischen Niederdruckbogens mit $n = 10^{11}$, $T_- = 20000°$ den Wert von 1,52 Volt/cm.

Führen wir statt der Relaxationszeit die Relaxationsstrecke λ ein durch die Gleichung

$$\lambda = \vartheta \cdot \bar{v} \qquad (57)$$

und rechnen die Elektronenenergie in Volt um, indem wir

$$T_-^* = \frac{3kT_-}{2\varepsilon} 300 = \frac{T_-}{7730}$$

einführen, so ergibt sich

$$\lambda = 1{,}44 \frac{T_-^*}{g_v^*}. \qquad (58)$$

Im Falle $n = 10^{11}$, $T_- = 10000°$ erhalten wir $\lambda = 1{,}0$ cm. Langmuir berechnet in diesem Fall 24,6 cm. Hier ist also bereits zu sehen, daß unsere Rechnung eine sehr viel schnellere Relaxation ergibt als die Langmuirsche.[1]) Noch größer wird der Unterschied in dem oben erwähnten Beispiel von Langmuir und Mott-Smith mit $n = 3{,}4 \cdot 10^9$, $T_- = 36000°$, in dem Langmuir 6600 cm berechnet hat. In diesem Fall erhalten wir eine Gegenfeldstärke von 0,105 Volt/cm und eine Relaxationsstrecke von 64 cm. Dies ist 100mal kleiner als der Langmuirsche Wert, aber immer noch erheblich größer als der experimentell gefundene Wert von weniger als 3 cm.

Nun ist aber die von Langmuir und Mott-Smith in dem oben erwähnten Versuch gemessene Relaxationslänge keineswegs identisch mit unserem λ, denn die Elektronen haben ja auf ihren Zickzackwegen von einer Elektrode zur andern einen mehrfach größeren Weg zu durchmessen als die kürzeste gerade Strecke. Die Berechnung des Umwegfaktors quer zum Gradienten wollen wir demnächst durchführen. Soviel können wir aber jedenfalls auch ohne Rechnung sagen, daß dieser Umwegfaktor auf alle Fälle größer sein muß als der Umwegfaktor in der Richtung der Rohrachse. Dieser war in Langmuirs Versuch etwa 4,5. Wir müssen nach unserer Theorie also unter Berücksichtigung des Umwegfaktors eine „Gasrelaxationsstrecke" von höchstens $64/4{,}5 = 14$ cm erwarten, und dies unterscheidet sich nicht mehr so hoffnungslos von den experimentellen 1–3 cm, wie Langmuirs Ergebnis.

Außer dem Umwegfaktor (den wir hier noch lange nicht vollständig berücksichtigt haben) können wir noch einen Grund angeben, warum das Experiment immer noch etwas kürzere Relaxationszeiten zu ergeben scheint als unsere Rechnung. Wir haben in dieser „Schwingungstheorie" der Ausbildung der Maxwellverteilung mit einer einheitlichen Relaxationszeit ausgerechnet. Die etwas feinere Beschreibung des Ausgleichsvorganges, wie wir es auf dem eingangs geschilderten ersten Weg (mit der partiellen Differentialgleichung) versucht haben, zeigt aber, daß die hier berechnete Zeit ϑ die längste von den „Eigenzeiten" des Ausgleichsvorganges ist. Eine schroffe Störung, wie sie durch das Wegfangen der schnellen Elektronen entsteht, enthält aber vorwiegend Eigenfunktionen hoher Ordnungszahl n, die mit der Zeitkonstante $\vartheta/\sqrt{n}$ abklingen.

Jedenfalls können wir schon auf Grund unseres vorliegenden Ergebnisses soviel sagen, daß die elektrostatischen Kräfte zwischen den Elektronen im Plasma vollständig ausreichen, um die Ausbildung der Maxwellverteilung im normalen Niederdruckbogen zu erklären. Für das von Langmuir experimentell studierte Übergangsgebiet zwischen Elektronenstrahl und Lichtbogen besteht begründete Aussicht, daß die elektrostatische Theorie zur Erklärung der hier beobachteten Erscheinungen ohne Heranziehen von neuen physikalischen Effekten ebenfalls ausreichen wird.

Berlin-Siemensstadt.

(Eingegangen 17. Oktober 1932.)

1) Aus den Gleichungen (29) und (21) ersieht man sofort den Grund, warum die von Langmuir berechneten Relaxationszeiten so viel länger sind als unsere. Das Gegenfeld g_v^2 berechnet sich aus einer Summe, die erst von Null verschieden ist, wenn sich mehr als ein Elektron in der Wolke befindet. Da Langmuir's Schätzungen im wesentlichen auf einer Summation der Energieübertragungen durch einzelne Elektronen beruhen, so mußte ihm dieser Kombinationseffekt entgehen.

Ein Apparat zur Demonstration überlagerter Strömungen.

Von C. Wieselsberger.

Hele Shaw[1]) hat im Jahre 1898 gezeigt, daß es möglich ist, die reibungslose Potentialströmung dadurch nachzuahmen, daß man Flüssigkeit in einer dünnen Schicht (0,5—1 mm dick) zwischen zwei Glasplatten hindurchströmen läßt. Wird nun ein fester Körper, z. B. Kreiszylinder, dessen Höhe gleich dem Plattenabstand ist, zwischen die Platten eingesetzt, so wird er von einer zweidimensionalen Strömung umflossen, deren Stromlinien mit denjenigen der reibungslosen Potentialströmung identisch sind[2]). Die Stromlinien werden dabei durch Farbfäden sichtbar gemacht, die durch kleine Düsen der Flüssigkeit zugeführt werden. Eine einfache und leicht herzustellende Ausführungsform dieses Apparates ist von R. Pohl angegeben worden.

Mit der beginnenden Entwicklung der Luftfahrt in den letzten beiden Jahrzehnten ist das Interesse für die Strömung der reibungslosen Flüssigkeit stark gewachsen, denn es hat sich gezeigt, daß bei Körpern, die in bezug auf Luftwiderstand günstig geformt sind, z. B. bei Luftschiffkörpern, die wirkliche Strömung mit der Strömung der idealen reibungslosen Flüssigkeit weitgehend übereinstimmt, so daß sich bereits aus der Kenntnis der reibungslosen Strömung praktisch wichtige Ergebnisse ableiten lassen. Infolgedessen wurden die mathematischen Methoden zur Berechnung der Potentialströmung um feste Körper immer weiter ausgebaut und sind nun so weit entwickelt, daß die Berechnung der Strömung für alle praktisch vorkommenden Körperformen mit guter Genauigkeit ausgeführt werden kann.

Der Grundgedanke, auf den diese Rechenmethoden sich stützen, besteht darin, daß der gegebene Körper durch ein geeignetes System von Quellen und Senken ersetzt wird, dem dann eine Parallelströmung von konstanter Geschwindigkeit überlagert wird. Der einfachste Fall dieser Art wird erhalten, wenn man eine punktförmige Quelle mit einer Parallelströmung zusammensetzt. Man erhält dann eine Strömung von der in Fig. 1 dargestellten Form. Hierbei ist die Stromlinie a–a insofern vor den übrigen ausgezeichnet, als sie das Strömungsfeld in zwei getrennte Gebiete teilt, ein inneres (schraffiert) und ein äußeres. Da von der äußeren, ursprünglich parallelen Strömung nichts in das innere Gebiet eindringt, so bleibt die äußere Strömung vollkommen ungeändert, wenn wir uns das schraffierte Gebiet zu einem festen Körper erstarrt denken. Wir haben dann die Strömung um einen festen Körper gewonnen, dessen Geschwindigkeitsfeld, Druckverteilung usw. aus der Überlagerung der beiden bekannten Teilströmungen in einfacher Weise berechnet werden kann. In diesem einfachsten Fall erhält man einen Körper, der sich nach einer Seite ins Unendliche erstreckt und dessen Kontur sich nachträglich erst aus der Rechnung ergibt. Beiderseits geschlossene Körper von endlicher Ausdehnung erhält man, wenn man hinter der Quelle eine Senke von gleicher Stärke anordnet, in welcher die ganze aus der Quelle austretende

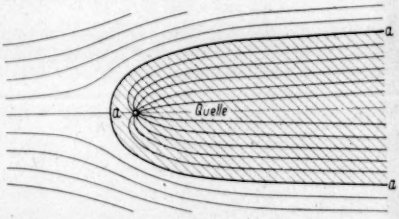

Fig. 1.

Flüssigkeitsmenge wieder eingesogen wird. Ferner ist es möglich, durch Kombination von mehreren Quellen und Senken, insbesondere wenn diese linienförmig verteilt sind, eine große Mannigfaltigkeit von anderen Konturen zu erhalten. Für vorgegebene Konturen hat Th. v. Kármán[1]) ein Verfahren angegeben, um das dazugehörige Quell-Senken-System zu ermitteln und damit dann das Geschwindigkeitsfeld und den Verlauf des Druckes längs der Kontur zu berechnen.

Um das Eindringen in diese Gedankengänge zu erleichtern, haben wir den Hele Shawschen Apparat weiter ausgebaut, so daß es möglich ist, einfachere überlagerte Strömungen mit wirklichen materiellen Quellen zu Senken zu demonstrieren[2]). Wie beim Hele Shawschen Apparat strömt die Flüssigkeit (Wasser) als dünne Schicht zwischen zwei Glasplatten a und b (Fig. 2). Die Platte b, die aus undurchsichtigem

1) Nature **58**, 34, 1898; Roy. Inst. Proc. **16**, 49, 1899. Vgl. ferner Handb. d. Experimentalphysik IV, 1. Teil, S. 686 (Beitrag von O. Tietjens).

2) Stokes, Mathematical proof of the identity of the streamlines obtained by means of a viscous film with those of a perfect fluid moving in two dimensions, Brit. Ass. Rep. 1898, S. 143.

1) Th. v. Kármán, Berechnung der Druckverteilung an Luftschiffkörpern. Abhandlung aus dem Aerodynamischen Institut der Technischen Hochschule Aachen, Heft 6.

2) Meinem Mitarbeiter Herrn Dipl.-Ingenieur B. Dirksen, der an der Herstellung und Erprobung des Apparates wesentlichen Anteil hat, bin ich zu großem Danke verpflichtet.

weißen Glas besteht, trägt in der Mitte des Bildfeldes ein zylindrisches Einsatzstück c mit Bohrungen, durch welche Flüssigkeit zu- oder abgeführt werden kann, je nachdem wir Quellen

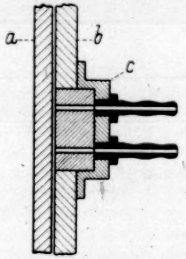

Fig. 2.

oder Senken erzeugen wollen. Dieses Einsatzstück ist auswechselbar und kann durch andere ersetzt werden, in denen mehrere Bohrungen in anderer gegenseitiger Anordnung angebracht sind. Auf diese Weise ist es möglich, die verschiedensten Kombinationen von Quellen und Senken zu erhalten. Es ist sogar möglich, linienförmige Quellen und Senken zu erzeugen, wenn die Öffnung in dem Einsatzstück schlitzförmig ausgeführt wird. Um die innere Strömung von der äußeren zu unterscheiden, wird die Quellflüssigkeit gefärbt; dann hebt sich der flüssige Körper mit seiner Kontur scharf von der äußeren Strömung ab.

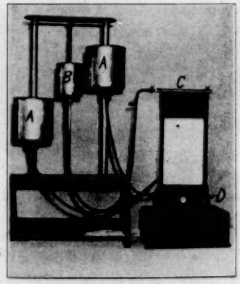

Fig. 3.

Die Gesamtanordnung ist aus Fig. 3 ersichtlich. Von den beiden größeren Behältern A wird mit Hilfe von Gummischläuchen die Quell- bzw. Senkenflüssigkeit zu- oder abgeführt. Sie sind der Höhe nach verstellbar, um die Stärke der Quellen und Senken auf einfache Weise zu verändern. In dem Strömungsapparat rechts strömt die Flüssigkeit aus einem oben angebrachten Sammelbehälter, der mit ständigem Zufluß und Überlauf versehen ist, in vertikaler Richtung zwischen den Glasplatten hindurch nach unten. Durch eine Drosselschraube D kann die Durch-

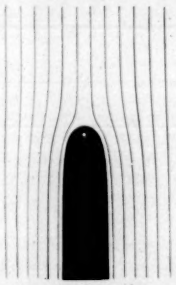

Fig. 4. Einfache punktförmige Quelle.

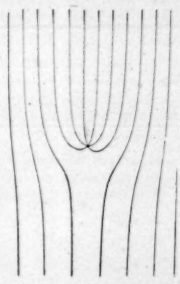

Fig. 5. Einfache punktförmige Senke.

flußgeschwindigkeit reguliert werden. Das mittlere kleinere Gefäß B enthält ebenfalls Farbflüssigkeit. Diese wird von einem Verteilungsrohr C aus, das in regelmäßigem Abstand angeordnete, nach unten führende Röhrchen mit feinen Austrittsöffnungen besitzt, an die Stelle geführt, wo die Flüssigkeit zwischen die Glasplatten einströmt. Dadurch werden einzelne diskrete Stromlinien der Grundströmung sichtbar gemacht. Die Fig. 4–6 geben einige Strömungsaufnahmen wieder, die mit dem Apparat hergestellt worden sind. Die Halbkörper der Fig. 4, und 6 mit verschieden ausgebildeten Köpfen sind also keine festen Körper, sondern bestehen aus rot gefärbter Flüssigkeit. Die Lage der Quellen bzw. Senken ist eingezeichnet. Als Flüssigkeit wurde Wasser und als Farbstoff Eosin verwendet.

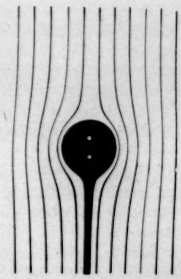

Fig. 6. Quelle und Senke ungleicher Stärke.

Führt man zwischen die beiden Glasplatten feste Körper ein (ohne Quellen und Senken zu benutzen), so haben wir damit den gewöhnlichen Hele Shawschen Apparat, mit dem sich die bekannten Potentialströmungen um feste Körper demonstrieren lassen.

Aerodynamisches Institut der Technischen Hochschule Aachen.

(Eingegangen 1. November 1932.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VIII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD NAUHEIM, VOM 20.—24. SEPTEMBER 1932.

Originalmitteilungen.

W. Meißner und H. Scheffers, Präzisionsbestimmung der magnetischen Momente von Kalium und Lithium im Hinblick auf ihr magnetisches Kernmoment I.[1]) (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Einleitung. Die magnetischen Momente von Kalium und Lithium sind schon nach der Molekularstrahlmethode bestimmt worden; es ergab sich der Wert eines Bohrschen Magnetons mit einer Unsicherheit von mehreren Prozenten[2]). Diese war größtenteils bedingt durch die Unmöglichkeit einer genauen Messung der Intensität der Strahlen. Nachdem es jedoch später Taylor[3]) gelungen war, durch sinnreiche Anwendung der Ionisation von Alkalidämpfen am glühenden Wolframdraht (nach Langmuir u. a.) genaue Intensitätsmessungen anzustellen, wurden bessere Bestimmungen möglich, sofern man auch bei der Feldbestimmung usw. Präzisionsmethoden anwendet. Nach Besprechung mit Professor Stern schien auch diesem eine Präzisionsbestimmung der magnetischen Momente in der Reichsanstalt wünschenswert.

Abgesehen von der Notwendigkeit, die fundamentale Größe des Bohrschen Magnetons durch direkte Messungen genau festzustellen, sind diese auch deshalb von Interesse, weil sie zu entscheiden gestatten, ob Kernmomente von der Größenordnung eines Bohrschen Magnetons auftreten. Dies hatte Heisenberg[4]) vor längerer Zeit für das Lithium vermutet, weil dessen Hyperfeinstruktur von der Größenordnung der gewöhnlichen Feinstruktur ist. Taylor[5]) konnte nur zeigen, daß das Kernmoment jedenfalls kleiner als ein Drittel Bohrsches Magneton sein müßte. Inzwischen hat Fermi[6]) seine bekannte Theorie entwickelt; nach ihr sind die magnetischen Kernmomente nur von der Größenordnung von Protonenmomenten. Zur Messung derartiger Momente reicht unsere Genauigkeit allerdings nicht aus; Aufklärung hierüber kann nur eine weitere Verfeinerung der Molekularstrahlmethode oder die genaue Erforschung der Zeeman-Effekte der Hyperfeinstruktur geben. Beides ist noch nicht gemacht und experimentell sehr schwierig. Bei der optischen Methode kann es auch theoretische Schwierigkeiten geben, weil bei unserer Unkenntnis der Kernstruktur die formale Übertragung der bekannten spektroskopischen Gesetzmäßigkeiten auf den Kern bezüglich des magnetischen Momentes Bedenken unterliegt.

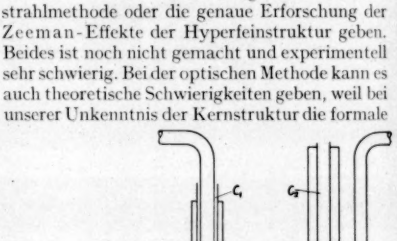

Fig. 1. Apparatur.

Apparatur. Fig. 1 zeigt unsere Apparatur, die wir aus Metall (zum großen Teil Messing) hergestellt haben; sie besteht aus zwei Teilen, dem Ofenraum *A* und dem Auffangraum *B*, die getrennt durch zweistufige Diffusionspumpen evakuiert werden. Die Neusilberkühler C_1 und C_2 werden dabei zum Niederschlagen von Dämpfen mit flüssiger Luft gefüllt.

In das Messinggefäß des Ofenraums ist das 9 cm lange Ofenrohr *D* aus Wolframstahl eingelötet; in seiner Mitte befindet sich die Spaltseite des Ofens *E*. Er ist auch aus Wolframstahl

1) Vorgetragen von H. Scheffers auf der Physikertagung in Nauheim 1932.
2) A. Leu, Zeitschr. f. Phys. **41**, 551, 1927; J. B. Taylor, Zeitschr. f. Phys. **52**, 846, 1929.
3) J. B. Taylor, Zeitschr. f. Phys. **57**, 242, 1929.
4) W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **39**, 516, 1926.
5) J. B. Taylor, Zeitschr. f. Phys. **52**, 846, 1929.
6) E. Fermi, Zeitschr. f. Phys. **60**, 320, 1930.

und aus einem Stück gearbeitet, hat hinten eine Öffnung mit dichtschließender Verschlußschraube und kann in einen in das Rohr eingesetzten Ring mit zwei Nasen fest eingeschoben werden. Geheizt wird von außen durch eine Heizwicklung F aus Cekasband, deren Mitte mit der Spaltseite des Ofens zusammenfällt; dadurch bekommt der 0,02 mm breite Ofenspalt die höchste Temperatur und wächst nicht zu. Dicht oberhalb desselben sitzt die Schweißstelle eines *Pt-, PtRh*-Thermoelements G unter einem Schräubchen; die Drähtchen werden durch Porzellanröhrchen geschützt nach hinten ausgeführt. Die 3 mm dicke Ofenwand hat dafür Durchbohrungen. Sehr wichtig sind die beiden Kupferkühlzylinder H_1 und H_2 von 4 mm Wandstärke, die zur Verhütung der Streustrahlung dienen; der hintere (H_2) ist an die aufsiegelbare Verschlußkappe des Rohres D angelötet. Alle auf sie treffenden, vom Spalt usw. kommenden Atome werden an ihnen kondensiert. Die Wasserkühlung I sorgt dafür, daß alle Teile des Apparates mit Ausnahme des Ofens und des mittleren Teiles des Rohres D kalt sind.

Nach dem Verlassen des drehbaren Abbildespalts K von 0,03 mm Breite durchlaufen die Strahlen das eingelötete 10,5 cm lange Magnetfeldrohr L (7 mm lichte Weite); dies steckt zwischen den Polschuhen.

Im Auffangraum befindet sich zunächst am Kühler ein Kupferring M zur weiteren Kondensation von Dämpfen und eine Platte N, die vermöge des Glasschliffs O drehbar ist und bei geeigneter Stellung den Strahl vom Auffänger fernhalten kann. Dieser besteht aus einem Nickelzylinder P mit einem Loch von 5 mm Durchmesser; in ihm befindet sich ein durch seine kupfernen Zuleitungsbügel straffgespannter 2 cm langer Wolframfaden Q von 0,02 mm Durchmesser. Zylinder und Zuführungsdrähte sind festmontiert in einem Hartgummiklotz, der durch einen Übertragungsmechanismus unter Einschaltung des Metallschliffs R von außen gedreht werden kann; an der Trommel S liest man die Fadenverschiebung ab, Eichung mit Mikroskop und Okularmikrometer (1 Trommelteil = 0,01475 mm). Durch die Zuführungsdrähte bekommt der Faden seinen Heizstrom und zugleich ein Potential von +20 Volt; jedes auf ihn treffende Alkaliatom gibt an ihn ein Elektron ab und geht als positives Ion weg, wie von Langmuir u. a. theoretisch und experimentell gezeigt wurde. Durch das am oberen Zylinderteil angelötete Drähtchen T wird der Sättigungsstrom der Ionen über einen hochohmigen Widerstand ($1{,}6 \cdot 10^{10}\,\Omega$) zur Erde geleitet; die Spannung am Widerstand, gemessen am Fadenelektrometer von Lutz-Edelmann, ist das Maß für die Intensität des Atomstrahls. Seine gesamte Länge (Ofenspalt bis Faden) betrug etwa 23 cm.

Gang der Messungen. Nach Justierung der 0,5 mm langen Spalte wurde das gereinigte Alkalimetall in einen kleinen, deckellosen Zylinder gequetscht; dieser wurde mit seiner Öffnung zur Verschlußschraube hin schnell in den etwas reines Benzin enthaltenden Ofen gelegt. Der kleine Zylinder verhütet das Spritzen des Alkalis aus dem Ofen[1]). Nachdem dieser in den Apparat geschoben war, wurde sofort gepumpt und zwecks Entgasung sehr langsam bis zu etwa 50° unter dem Siedepunkt geheizt. Dann ließ man den Apparat über Nacht kalt unter Vakuum stehen. Am nächsten Tag konnte schneller geheizt werden, doch wurde der Siedepunkt sehr langsam überschritten. Man heizte noch etwa 30° über die Versuchstemperatur hinaus und kehrte nach kurzer Zeit auf diese zurück. Bald war die Güte des Vakuums ausreichend (im Ofenraum etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm, im Auffangraum Klebevakuum) und die Intensität konstant, so daß die Messungen beginnen konnten.

Wegen des langen Strahlwegs, der geringen Spaltlängen und des dünnen Auffängers waren die Ionenströme des unaufgespaltenen Strahles nur von der Größenordnung 10^{-10} Ampere; die größte gut brauchbare Empfindlichkeit des Elektrometers war etwa $3 \cdot 10^{-3}$ Volt/Sktl. (d. h. $2 \cdot 10^{-13}$ Amp./Sktl.). Bei ihr waren die Zehntel Skalenteile noch mit Sicherheit meßbar. Absperrung des Strahls erlaubte die Nullpunktskontrolle. Da die für die Berechnung in Betracht kommenden Intensitäten stets über zehn Skalenteile betrugen, so waren sie auf mindestens 1 Proz. genau bestimmbar. Der 2 bis 4 Ampere betragende Heizstrom für den Ofen wurde einer Akkumulatorenbatterie entnommen und dauernd sorgfältig reguliert. Die Kontrolle hierfür gab das Thermoelement, welches mit Hilfe eines Dießelhorst-Kompensators und Galvanometers abgelesen wurde; bei den zur Auswertung verwandten Messungen war die Temperatur mindestens innerhalb 0,8° konstant. Die benutzten Thermoelemente wurden mit Hilfe des Goldschmelzpunktes geeicht und auch die besonders gemessene sehr kleine Temperaturdifferenz zwischen Spalt und Lötstelle ist berücksichtigt. Die Absolutwerte der Temperatur sind auf etwa 2 Promille sicher.

Der Wolframfaden wurde während der Messungen auf konstanter Temperatur gehalten (etwa 1350° abs.); für Lithiummessungen ist es nötig, den Draht vorher mit einer Schicht Sauerstoff zu bedecken.

Zuletzt mußte die Inhomogenität des Magnetfeldes ermittelt werden. Zunächst wurde das

1) L. Lewis, Zeitschr. f. Phys. **69**, 786, 1931.

Beobachtungsfenster des Auffangraumes abgesiegelt und ihm gegenüber ein geeichtes Kathetometer mit horizontaler und vertikaler Verschiebungsmöglichkeit aufgestellt; es trug ein 12 cm langes Messingrohr, auf welches beiderseits zwei kleine Blenden mit zentrischen Löchern von 0,5 mm Durchmesser aufgesetzt wurden. Wenn man nun durch die beiden Spalte des Apparats einen intensiven Lichtstrahl schickte, so konnte man optisch das Rohr genau in den Strahlengang stellen. In das so justierte Rohr wurde nach Entfernung der Blenden ein längeres Messingrohr von 2 mm Durchmesser eingeschoben; an seinem einen Ende saß zentrisch die sehr kleine Probespule, bestehend aus etwa 25 mit Zaponlack zusammengeklebten Windungen sehr dünnen (0,05 mm) lackierten Drahtes. Durchmesser und Dicke der Spule betrugen knapp je 1 mm; ihre sehr gut verdrillten Zuleitungen wurden durch das Messingrohr geführt. Die Spulenkonstante konnte durch Vergleich mit zwei großen genau gemessenen Spulen auf etwa 3 Promille genau ermittelt werden. Das Feld wurde an 16 Stellen längs des Strahlweges nach der ballistischen Methode (Empfindlichkeit 1 Galv. Sktl. = 61,9 Gauß) gemessen, und an jeder wurden mit Hilfe der Horizontalverschiebung (Furche–Schneide, z-Richtung) außerdem je drei Messungen rechts und links des Hauptstrahls in je 0,5 mm Abstand gemacht. Aus diesen Beobachtungen konnte man die benötigten $\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z}$-Werte für jede Stelle, auch des abgelenkten Strahls, entnehmen; die Einzelwerte waren auf etwa 1 Proz. unsicher; der Ausgleich durch die große Zahl derselben macht jedoch das auf das Magnetfeld bezügliche Glied der Formeln (siehe unten) auf einige Promille sicher.

Erwähnt sei noch, daß – als Folge des weiten Polschuhabstandes und der 1 mm breiten Schneidenkante – sich die Inhomogenität bei der erwähnten Horizontalverschiebung innerhalb eines Bereiches von 1 mm als konstant erwies, und daß Messungen dicht oberhalb und unterhalb des Strahls zeigten, daß die Inhomogenität längs der Strahlhöhe dieselbe ist. Die Dimensionen der Probespule sind also unbedenklich.

Die benutzten Formeln. Auf ein magnetisches Moment μ wirkt in einem inhomogenen Feld $\mathfrak{H}$ die Kraft $\mathfrak{F}$ mit den Komponenten:

$$\mathfrak{F}_x = \mu_x \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial x},$$

$$\mathfrak{F}_y = \mu_x \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial y} + \mu_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial y} + \mu_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial y},$$

$$\mathfrak{F}_z = \mu_x \frac{\partial \mathfrak{H}_x}{\partial z} + \mu_y \frac{\partial \mathfrak{H}_y}{\partial z} + \mu_z \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z}.$$

Das Feld habe eine konstante Richtung z ($\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z$) senkrecht zum Strahl; wegen der Richtungsquantelung ist dann $\mu_x = \mu_y = 0$ und

$$\mathfrak{F}_x = \mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial x}, \quad \mathfrak{F}_y = \mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y}, \quad \mathfrak{F}_z = \mu \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$$

oder allgemein für jede Richtung λ:

$$\mathfrak{F}_\lambda = \mu \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \lambda}.$$

Die Ablenkung n wird stets senkrecht zum anfänglichen Strahl l gemessen; für sie ist maßgebend $\mathfrak{F}_n = m \cdot \frac{d^2 n}{dt^2}$; da $dt = \frac{dl}{v}$ (m Masse, v Geschwindigkeit) folgt durch Integration:

$$n = \frac{1}{m v^2} \int_0^l dl \int_0^l \mathfrak{F}_n \cdot dl.$$

Spezialfälle:

1. Anordnung von Stern-Gerlach. Hier mißt man die Ablenkung in der Feldrichtung z ($n = z$), d. h.

$$n = \frac{\mu}{m v^2} \int_0^l dl \int_0^l \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \cdot dl = \frac{\mu}{m v^2} \cdot N. \qquad \text{(I)}$$

Setzt man $\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} = \text{const.}$ längs einer Strecke l_1 und $\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} = 0$ längs l_2, so folgt durch Integration die von Stern[1]) gegebene Formel.

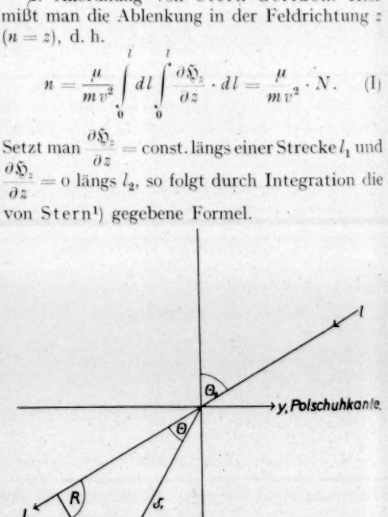

Fig. 2. Zur Rabischen Methode.

2. Anordnung von Rabi[2]). Hier hat man ein in der z-Richtung konstantes Feld $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_z$ (Symmetrieebene zwischen parallelen flachen Polschuhen $\perp z$); es ist also $\mathfrak{F}_z = 0$ und $\mathfrak{F}_n = \mathfrak{F}_l \operatorname{tg} \Theta$,

1) O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **7**, 253, 1921; A. Leu, Zeitschr. f. Phys. **41**, 559, 1927.
2) I. Rabi, Zeitschr. f. Phys. **54**, 190, 1929.

wo Θ der Winkel zwischen dem in der Symmetrieebene verlaufenden Strahl l und resultierender Kraft $\mathfrak{F}_r = \sqrt{\mathfrak{F}_z^2 + \mathfrak{F}_y^2}$ ist (Fig. 2). Also

$$n = \frac{\mu}{m\dot{z}^2} \int_0^l dl \int_0^l \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial l} \cdot \operatorname{tg}\Theta \cdot dl .$$

Setzt man mit Rabi auch $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y} = 0$, so wird $\mathfrak{F}_r = \mathfrak{F}_x$ und $\Theta = \text{const.} = \Theta_0 =$ Winkel zwischen Strahl und Polschuhnormale; also $n = \frac{\mu}{m\dot{z}^2} \operatorname{tg}\Theta_0 \int_0^l (\mathfrak{H}_l - \mathfrak{H}_0)\, dl$ (Rabi). $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial y}$ ist jedoch nicht allgemein, sondern erst in der Nähe der Eintrittsstelle des Strahls zwischen die Polschuhe gleich Null. Also sind Θ und Θ_0 teilweise etwas verschieden, was sich wegen der starken Veränderlichkeit des tg mit dem Winkel im Resultat ziemlich bemerkbar machen kann; den richtigen μ-Wert erhält man nur, wenn man dies berücksichtigt.

Wir haben Messungen nach beiden Methoden ausgeführt, möchten hier jedoch nur auf die Messungen nach der Stern-Gerlach-Methode eingehen, bei denen die Polschuhe in der üblichen Weise als Furche und Schneide ausgebildet waren.

Es ist also Formel (I) zu benutzen; wir schreiben sie

$$\mu = \frac{2kT}{N} \cdot s_\alpha , \qquad N = \int_0^l dl \int_0^l \frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z} \cdot dl ,$$

indem wir mit $kT = E_\alpha$ die gaskinetische Energie und mit $s_\alpha = n_\alpha$ die Ablenkung der Atome mit der wahrscheinlichsten Geschwindigkeit $\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ bezeichnen. N wird aus den längs des abgelenkten Strahls gemessenen $\frac{\partial \mathfrak{H}_z}{\partial z}$ am besten durch graphische Doppelintegration gewonnen. s_α ergibt sich in folgender Weise aus den Aufspaltungskurven:

Unter Zugrundelegung der Maxwell-Sternschen Geschwindigkeitsverteilung der aus dem Ofen strömenden Atome und des in (I) ausgedrückten Zusammenhangs zwischen ihrer Energie und Ablenkung findet man[1]), daß jedes Element ds_0 des unabgelenkten Strahls mit der Intensität I_0 bei der Aufspaltung folgenden Intensitätsbeitrag für die Stelle s liefert:

$$i_s = \frac{s_\alpha^2}{2} \cdot I_0 ds_0 \cdot \frac{1}{(s - s_0)^3}\, e^{-\frac{s_\alpha}{s - s_0}} .$$

Infolge der geometrischen Verhältnisse des

1) O. Stern, Zeitschr. f. Phys. **41**, 563, 1927.

Falls sollte der unabgelenkte Strahl die durch a, b, K charakterisierte Intensitätsverteilung haben (Fig. 3). Integriert man über diese (I_0 als Funktion von s_0), so erhält man für die gesamte Intensität nach einiger Rechnung:

$$I_s = \frac{K}{2(a-b)} \left[e^{-\frac{s_\alpha}{s+a}} (s+a) + e^{-\frac{s_\alpha}{s+a} a} (s-a) \right. \\ \left. - e^{-\frac{s_\alpha}{s+b}} (s+b) - e^{-\frac{s_\alpha}{s-b}} (s-b) \right]. \qquad \text{(II)}$$

Wie die Figur zeigt, weicht das beobachtete Bild des unabgelenkten Strahls von dem schematisierten ab:

1. Etwas im obersten Teil. Dies macht für die Auswertung von s_α nichts aus, wie wir uns durch besondere Rechnungen überzeugt haben. Bei großen Aufspaltungen kommt es überhaupt

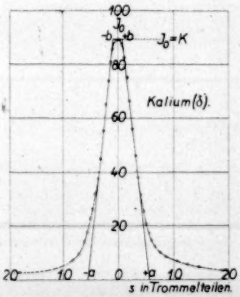

Fig. 3. Intensitätsverteilung im unabgelenkten Strahl für Kalium.

nicht sehr genau auf die Form der unaufgespaltenen Kurve an; Stern (a. a. O) ersetzt deshalb diese sogar durch ein Rechteck. Seine Formeln gehen aus den unseren für $b = a$ hervor.

2. In den „Schwänzen", die von gestreuten Teilchen herrühren[1]); diese sind bei der Auswertung prinzipiell nicht zu berücksichtigen, weil die gestreuten Atome hauptsächlich in der Nähe des Wolframdrahts entstehen und daher überhaupt nicht mehr direkt der Einwirkung des Feldes unterliegen. Über die gestreuten Moleküle dagegen siehe unten.

Nimmt man mit Stern (a. a. O.) in der Aufspaltungskurve (Fig. 4) zwei Stellen s gleicher Intensität, so kann man mit Hilfe von (II) s_α berechnen; wir haben dabei solche Stellen gewählt, an denen die nicht abgelenkten gestreuten Moleküle – etwa 2 Proz. der Atome – keinen Einfluß mehr haben (siehe unten).

1) J. B. Taylor, Zeitschr. f. Phys. **57**, 242, 1929.

Besonders sicher ist es, s_α aus dem Maximum $s = s_m$ der Aufspaltungskurven zu berechnen, da

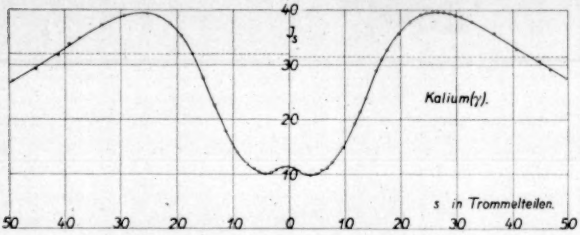

Fig. 4. Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl für Kalium.

selbst etwa notwendige Korrekturen wegen der gestreuten Moleküle die Lage des Maximums nicht beeinflussen würden. Man hat dafür durch Differentiation von (II):

$$e^{-\frac{s_\alpha}{s_m+a}}\left(1+\frac{s_\alpha}{s_m+a}\right)+e^{-\frac{s_\alpha}{s_m-a}}\left(1+\frac{s_\alpha}{s_m-a}\right)$$
$$=e^{-\frac{s_\alpha}{s_m+b}}\left(1+\frac{s_\alpha}{s_m+b}\right)+e^{-\frac{s_\alpha}{s_m-b}}\left(1+\frac{s_\alpha}{s_m-b}\right).$$

Ersichtlich genügt für beide Berechnungsarten ein willkürlicher Ordinatenmaßstab der Kurven; die Elektrometerempfindlichkeit geht nicht ein.

Ergebnisse. 1. Wir haben bei Kalium zwei Aufspaltungskurven und zwei nicht aufgespaltene ausgewertet; je eine von diesen findet man in Fig. 3 und 4. Die Stellen gleicher Intensität wurden in der mit — — — bezeichneten Höhe entnommen. $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial z}$ war von der Größenordnung $2{,}5 \cdot 10^4$ Gauß/cm, die Entfernung der Maxima von der Mitte betrug ungefähr 0,04 cm.

Mit $T = 596{,}3°$ abs. und
$N = 206{,}7 \cdot 10^4$ Gauß · cm (Schneidenseite)
$N = 205{,}7 \cdot 10^4$ Gauß · cm (Furchenseite)

und 1 Trommelteil = 0,001475 cm erhielt man folgende Werte für μ:

Tabelle I.
Magnetisches Moment des Kaliums in 10^{-20} Gauß · cm.

Kurve	s_α aus	Schneidenseite	Furchenseite
β	Maximum	0,924	0,915
	Gleiche Int.	0,911	0,915
γ	Maximum	0,924	—
	Gleiche Int.	0,913	0,910

Mittel: 0,916

Das eine Maximum konnte nicht benutzt werden, wie man sieht, weil dort nicht genügend viele Meßpunkte vorlagen, um s_m mit Sicherheit entnehmen zu können. (Ähnliches gilt für 2.)

2. Bei Lithium wurden drei Aufspaltungskurven und zwei unaufgespaltene benutzt. Wertet man sie zunächst ohne Rücksicht auf ein eventuelles Kernmoment aus, so erhält man unter alleiniger Benutzung der Maxima folgende Werte für μ:

Tabelle II.
Magnetisches Moment des Lithiums in 10^{-20} Gauß · cm.

Kurve	Schneidenseite	Furchenseite
I	0,922	0,915
II	0,911	—
III	0,917	0,915

Mittel: 0,916.

Zwecks Diskussion des Kernmoments wurden die drei Kurven gemittelt; man erhielt die in Fig. 5 ausgezogene Kurve. Außerdem wurden eingetragen mehrere mit dem exakten Wert des Bohrschen Magnetons ($0{,}917 \cdot 10^{-20}$) berechnete Punkte. Nimmt man wie Taylor[1]) an, daß ein Kernmoment sich wie das Elektronenmoment nur parallel oder antiparallel zum Feld einstellt, und daß unabhängige Richtungsquantelung, Entkopplung von Kern und Valenzelektron, stattfindet, so erhält man für den Fall Kernmoment = $^1/_5$ Bohrsches Magneton die gestrichelte Kurve, für den Fall Kernmoment = $^1/_{10}$ Bohrsches Magneton die eingetragenen Kreise. Nach dem Gesagten ist die Berechnung dabei so zu führen, daß man die Kurven für Elektronenmoment + Kernmoment und für Elektronenmoment — Kernmoment berechnet und die halbierten Intensitäten addiert.

Betrachtet man zunächst die Fig. 5 in Punkten $s > 12$, so sieht man, daß ein Kernmoment von 10 Proz. noch ausgeschlossen ist; die einem Bohrschen Magneton entsprechenden Punkte passen am besten in die beobachtete Kurve hinein. Für $s < 12$ liegen die beobachteten Intensitäten oberhalb der berechneten, für $s < 5$ sogar oberhalb der für 20 Proz. Kernmoment. Die Ursache dieses merkwürdigen Verhaltens sind die nicht abgelenkten Streumoleküle. Diese werden nämlich im Aufspaltungsbild mitgemessen und ihr Einfluß macht sich, entsprechend der

1) J. B. Taylor, Zeitschr. f. Phys. **52**, 846, 1929.

Zunahme der Streustrahlung, bei kleiner werdendem s mehr und mehr geltend. Man könnte versuchen, die beobachtete Kurve unter Benutzung des Dissoziationsgrades und der gemessenen Streustrahlung auf Atome zu reduzieren, doch führte dies hier nicht zum Ziel; es zeigte sich nämlich, daß die Moleküle weniger stark gestreut werden als die Atome, so daß für kleine s die Korrektur zu gering und für größere s zu stark ausfiel. Die Punkte $s < 12$ sind also von der Diskussion auszuschließen. Wir können noch in anderer Weise zeigen, daß das Kernmoment kleiner als 10 Proz. sein muß. Man kann berechnen, daß die Kurve des 10-Proz.-Kernmoments in ihrem obersten Teil so verläuft wie die Kurve eines einheitlichen Moments, welches aber 1,2 Proz. kleiner ist als das Bohr-Magneton; d. h. sie entspricht $\mu = 0{,}906 \cdot 10^{-20}$. Nun zeigt aber Tab. II, daß nicht ein einziger der aus den beobachteten Kurven folgenden μ-Werte so klein ist. Einem Kernmoment von 5 Proz. würde im obigen Sinne $\mu = 0{,}914 \cdot 10^{-20}$ entsprechen; ein solches wäre mit unseren Messungen allenfalls noch verträglich.

Bisher haben wir stets die bei dem verwandten starken Feld von etwa 15000 Gauß wahrscheinliche Entkopplung – in Analogie zum Zeeman-Effekt – vorausgesetzt. Bei Annahme einer völligen Kopplung von Kern und Elektron kann man aus unseren Versuchen schließen, daß das Kernmoment höchstens etwa 0,5 Proz. des Bohrschen Magnetons ist.

Stellt man sich jetzt auf den Standpunkt, daß höchstens ein Moment der von Fermi geforderten Größe möglich ist, so kann man auch die Lithiummessungen als Bestimmungen des Bohrschen Magnetons auffassen. Der Mittelwert aus beiden Tabellen ist $\mu = 0{,}916 \cdot 10^{-20}$ Gauß · cm mit einer Unsicherheit von etwa 5 Promille; er kommt also dem theoretischen Wert $0{,}917 \cdot 10^{-20}$ sehr nahe, den man mit Hilfe des spektroskopischen Wertes von e/mc berechnet, und weicht ab von dem Wert $0{,}922 \cdot 10^{-20}$, den man mit Hilfe des aus Ablenkungsversuchen gewonnenen e/mc berechnet. Die Diskrepanz der e/mc-Werte scheint übrigens neuerdings zugunsten des spektroskopischen Wertes behoben zu sein[1]).

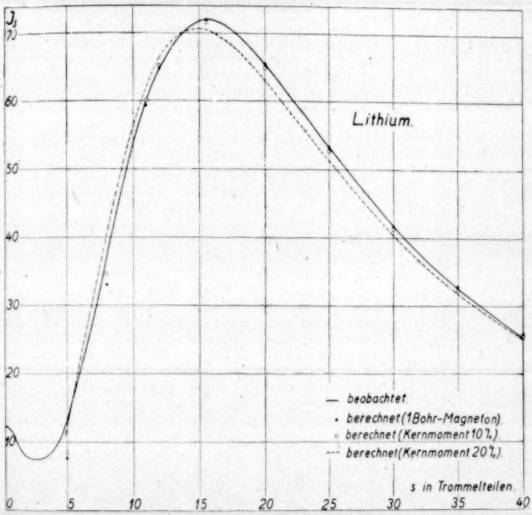

Fig. 5.
Einfluß des Kernmoments auf die Intensitätsverteilung bei Lithium.

Erwähnt sei noch, daß wir aus unseren Versuchen ähnlich wie L. Lewis[2]) Dissoziationsgrad und Dissoziationswärme ermitteln konnten, da die unabgelenkten Moleküle in den Aufspaltungskurven mit ihrem Buckel in der Mitte in Erscheinung treten. Unsere Werte der Dissoziationswärme stimmen mit denen von Lewis auf etwa 5 Proz. überein; doch sind die Werte von Lewis zuverlässiger, weil zur genauen Bestimmung dieser Größen die Konstruktion des Ofens Besonderheiten erfordert, die wir – als für unsere Zwecke nicht erforderlich – nicht angewandt haben.

Zusammenfassung.

Das magnetische Moment des Kaliums und Lithiums und damit der Wert des Bohrschen Magnetons ergibt sich zu $0{,}916 \cdot 10^{-20}$ Gauß · cm mit einem möglichen Fehler von etwa ± 5 Promille.

Das Kernmoment des Lithiums beträgt für den Fall der Entkopplung bzw. Kopplung von Kern und Valenzelektron höchstens etwa 5 Proz. bzw. 0,5 Proz. des Bohrschen Magnetons.

Die Dissoziationswärmen von Kalium und Lithium ergaben sich in hinreichender Übereinstimmung mit den von L. Lewis angegebenen Werten.

1) R. T. Birge, Phys. Rev. (2) **40**, 228, 319, 1932.
2) L. Lewis, Zeitschr. f. Phys. **69**, 786, 1931.

BESPRECHUNGEN.

W. Schlenk und E. Bergmann. Ausführliches Lehrbuch der Organischen Chemie. Gr.-8°, 1. Band, VIII u. 805 S. Mit 45 Abb. Wien, Franz Denticke, 1932. Leinen RM 39.—, brosch. RM 36.—, Halbleder RM 41.—.

Die Anwendung der praktischen und theoretischen Hilfsmittel physikalischer Forschung auf Probleme des Molekülbaues und der chemischen Kinetik, die früher von Vertretern der Chemie und physikalischen Chemie gepflegt wurde, wird immer mehr zum Arbeitsgebiet der Physik selbst. Bestand früher ein Bedürfnis nach zusammenfassenden Darstellungen der oben genannten Hilfsmittel für den Chemiker, so ist es heute eine Aufgabe der chemischen zusammenfassenden Literatur, dem Physiker chemische Probleme, die physikalische Behandlung erfordern, nahe zu bringen und ihm das chemische Tatsachenmaterial und die vorliegenden Theorien zu seiner Deutung in umfassenden Darstellungen vorzuführen. Es darf hervorgehoben werden, daß das vorliegende Buch an dieser Aufgabe mitzuwirken durchaus geeignet ist. Der Physiker wird freilich, wenn er sich durch seine Lektüre angeregt in ein Spezialproblem vertiefen will, den Mangel von Literaturhinweisen schmerzlich empfinden. Vielleicht läßt sich dieser in einer neuen Auflage oder schon im zweiten Bande wenigstens durch Angaben von Eingangsliteratur beheben.

Weissberger.

Erkenntnis. Hrsg. von R. Carnap und H. Reichenbach. I. Bd., Heft 2–4 (S. 93–339) und II. Bd., Heft 2–3 (S. 91–190). Leipzig, F. Meiner, 1930 u. 1931. RM 12.50 u. RM 5.—.

Diese Hefte enthalten die Berichte über zwei Tagungen der „Gesellschaft für empirische Philosophie Berlin" und des „Vereins Ernst Mach Wien", die der 5. Deutschen Physiker- und Mathematikertagung in Prag und der 6. in Königsberg angegliedert waren. Über den Inhalt können die Vortragstitel am besten Auskunft geben. 1. Tagung: Hahn, Die Bedeutung der wissenschaftlichen Weltauffassung, insbesondere für Mathematik und Physik; Neurath, Wege der wissenschaftlichen Weltauffassung; Frank, Was bedeuten die gegenwärtigen physikalischen Theorien für die allgemeine Erkenntnislehre?; Reichenbach, Kausalität und Wahrscheinlichkeit; v. Mises, Über kausale und statistische Gesetzmäßigkeit in der Physik; Hertz, Über den Kausalbegriff im Makroskopischen, besonders in der klassischen Physik; Waismann, Logische Analyse des Wahrscheinlichkeitsbegriffs; Feigl, Wahrscheinlichkeit und Erfahrung; Fraenkel, Die heutigen Gegensätze in der Grundlegung der Mathematik; Carnap, Bericht über Untersuchungen zur allgemeinen Axiomatik; Neurath, Historische Anmerkungen. 2. Tagung: Carnap, Die logizistische Grundlegung der Mathematik; Heyting, Die intuitionistische Grundlegung der Mathematik; v. Neumann, Die formalistische Grundlegung der Mathematik; Neugebauer, Zur vorgriechischen Mathematik; Reichenbach, Der physikalische Wahrheitsbegriff; Heisenberg, Kausalgesetz und Quantenmechanik. Daneben stehen Diskussionsberichte und Literaturangaben.

Sehr viel Scharfsinn, Arbeit und ehrliches Wollen steckt in den Gedanken dieser Vorträge und Diskussionen, und man kann allerlei lernen über die Art, wie Mathematiker und Physiker ihre Probleme anfassen. Aber die Philosophie, die doch geboten werden soll, kommt zu kurz. Ja man kann sogar von einer fast völligen Unfähigkeit sprechen, philosophische Probleme auch nur zu sehen. Daher rührt es, daß mit einer Naivität ohnegleichen das mathematisch-physikalische Denken auf alle anderen Gebiete übertragen wird. Der Untergrund ist der Machsche Positivismus. „Das einzig Gegebene ist für uns das individuell Wahrgenommene, das unmittelbar von mir Erlebte, und Sinn kommt nur dem zu, was in letzter Linie auf Gegebenes zurückführbar ist, aus Gegebenem konstituiert werden kann" (1, 97). Dieser Grundgedanke wird in subtilster und umfassendster Weise durchgeführt. Alles muß sich ihm einordnen, sogar Logik und Mathematik. Die Logik so, daß sie als tautologische Umformung der Symbolik der Welt gefaßt wird, d. h. daß sie angibt, wie man etwas Gesagtes anders sagen oder wie man aus etwas Gesagtem ein anderes Mitgesagtes herausholen kann. Die Mathematik so, daß sie als Teil der Logik angesehen wird. Jener Grundgedanke wird in seinem metaphysischen Charakter gar nicht erkannt, sondern in einer Art religiöser Dogmatik einfach hingestellt. Dagegen zu streiten ist zwecklos, wie jeder Streit gegen Glauben. Soziologisch hängt diese Einstellung mit dem Typus der Gegenwart zusammen. Wissenschaftlich gleichen diese Philosophen nach einem Worte Hegels Menschen, die schwimmen lernen wollen, bevor sie ins Wasser gehen. Dingler hat einmal gegenüber diesem Neopositivismus den Trost, daß eine Sackgasse des Denkens erst verlassen wird, wenn man sie bis zum letzten gegangen ist. Wir wollen hoffen, daß das letzte bald da ist.

Aloys Müller.

Georg Joos, Lehrbuch der theoretischen Physik. 644 S. Mit 157 Fig. Akademische Verlagsgesellschaft. 1932. Br. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Die Ergebnisse einer so ausgedehnten und umfassenden Wissenschaft wie die theoretische Physik in einem einzigen und nicht einmal übermäßig umfangreichen Band darstellen zu wollen, ist ein so kühnes Unterfangen, daß man sich kaum unvoreingenommen an die Lektüre machen kann. Um so unverfänglicher dürfte das Gefühl der Befriedigung sein, mit dem man dann das Buch wieder aus der Hand legt, überzeugt davon, daß hier durch großes didaktisches und organisatorisches Geschick eine große Aufgabe aufs glücklichste gelöst ist. Vermutlich wird jeder Leser finden, daß manches ausführlicher, manches weniger eingehend hätte behandelt werden sollen, aber sicher wird auch jeder an anderen Stellen solche Einwände zu machen haben, je nach persönlichem Geschmack und persönlichen Liebhabereien. Alles in allem aber wird man nur sagen können, daß der Verfasser die notwendige, sehr strenge Auswahl aus dem ungeheuren Material so gut getroffen hat, wie das überhaupt möglich war. Zur allgemeinen Charakterisierung des Buches diene, daß stets „der physikalische Inhalt der Theorie gegenüber dem Mathematisch-Formalen

bewußt in den Vordergrund gestellt ist", daß „eine knappe, jeden Satz auf Kürze abwägende Darstellung" angestrebt wurde und daß eine große Zahl von sorgfältig ausgewählten Aufgaben den eigentlichen Text bestens ergänzt. Naturgemäß wäre es für viele Teile der älteren klassischen Physik gar nicht gut gewesen, von der üblichen, bereits optimalen Art der Darstellung abzuweichen, aber im übrigen findet man vielfach originale, augenscheinlich an eigener Lehrerfahrung des Verfassers erprobte Wege eingeschlagen. Die Disposition des Buches ist, in Anlehnung an den üblichen Zyklus von Vorlesungen, nach einem einleitenden Abschnitt über mathematische Hilfsmittel aufgebaut auf der Unterteilung in Mechanik, Kontinuumstheorie der elektromagnetischen und optischen Erscheinungen, Atomistik der elektrischen Erscheinungen, Theorie der Wärme (phänomenologischer und statistischer Teil) sowie Aufbau der Atome und Molekeln und Theorie der Spektren.

Die Ausstattung des Buches ist eine ganz vorzügliche und der Preis erstaunlich gering. Die Preisfrage dürfte in unserer Zeit größter Not durchaus keine nebensächliche sein und die vornehme Lösung, die hier gefunden wurde, zeigt, daß es offenbar auch so geht und daß man unseren Studenten auch heute noch die Möglichkeit geben kann, sich inhaltlich wertvolle Bücher zu beschaffen. Hoffentlich werden dies die jungen Physiker nun auch anerkennen und zugreifen. R. Seeliger.

H. Dingler, Geschichte der Naturphilosophie. Gr.-8°. VII u. 174 S. Berlin, Junker & Dünnhaupt 1932. RM 8.—.

Die Schwierigkeit einer Geschichte der Naturphilosophie sieht Dingler selber deutlich, wo er gleich im Anfang bemerkt, daß es kein besonderes Gebiet gebe, das als Naturphilosophie betrachtet werden müsse. Er hilft sich praktisch so: Naturphilosophie ist dasjenige Philosophische, das sich auf die Gegenstände der äußeren Erfahrung bezieht. Wesentlich Neues kann das Buch in seiner Kürze nicht bringen. Diese Kürze ist wohl auch schuld daran, daß tiefere Untersuchungen, z. B. über die Entstehung und Ausbreitung des Mechanismus im 17. und 18. Jahrhundert, ebenso wie fast ganz soziologische Aspekte fehlen. Es orientiert über viele Dinge gut. Aber es befriedigt doch nicht in allem. Zunächst ist die Wissenschaftstheorie der Naturwissenschaft nur hier und da berührt. Neben dem Philosophischen steht sehr viel Naturwissenschaftliches, Weltanschauliches und Mathematisches. Die organische Natur kommt sehr zu kurz. Die Gegenwart ist besonders flüchtig behandelt. Von der Philosophie des Organischen in ihr findet man überhaupt nichts. Die französischen Philosophen, wie Bergson, Meyerson, Duhem, werden als Naturphilosophen gar nicht beachtet. Von den vielen Einzelbemerkungen, die zu machen wären, setze ich einige hierher. Thales hat unter Wasser nicht das Flüssige überhaupt verstanden, sondern etwas Mystisches und Magisches, das wir heute nicht mehr fassen können. Ähnlich in der ganzen griechischen Naturphilosophie. Die Resultate Keplers sind noch viel mehr aus Mystik geboren, als angegeben ist. Christian Wolff war nicht der Rationalist, als der er auch hier gilt. Es gibt keine Kant-Laplacesche Theorie der Entstehung des Sonnensystems; die beiden Gelehrten haben völlig verschiedene Theorien aufgestellt. Es ist nicht richtig, daß nach Kant „alle Ordnung und Gesetzmäßigkeit aus dem Geiste stammt". Nicht angenehm berührt es, daß Dingler seine Ideen über Wissenschaft zu betont an vielen Stellen einschiebt. Was dem Buche hoch angerechnet werden muß, ist seine Stellungnahme gegen den Empirismus und Positivismus. Und wenn Dingler den Neopositivisten „völligen Mangel der kritischen Einstellung ihrem eigenen Denkverfahren gegenüber" vorwirft, so hat er den Nagel auf den Kopf getroffen. Aloys Müller.

Oskar von Miller. Nach eigenen Aufzeichnungen, Reden und Briefen. Bearbeitet von Walther von Miller. 8°. VIII und 184 S. mit 24 Tafeln. F. Bruckmann AG., München. 1932. Geb. RM 5.50.

In der Physik. Zeitschr. werden im allgemeinen Neuerscheinungen nur in bezug auf ihren spezialwissenschaftlichen Inhalt besprochen. Das vorliegende Werk muß eine Ausnahme bilden. Es geht den Physiker nahe genug an, auch wenn es ihn im Fachlichen nicht bereichert.

Der Lebensgang des Mannes, der das Deutsche Museum geschaffen hat, der das Bayernwerk erstehen ließ, der in seiner persönlichen Haltung in hoher Vollendung den Typus repräsentiert, den Lichtwark in seiner meisterhaften Studie vom Deutschen der Zukunft entwarf und herbeisehnte, — der Lebensgang dieses Mannes wird vom deutschen Naturwissenschaftler besser geprüft und verstanden werden können als von jedem anderen. Gewiß, das Wirken Millers setzt sich keineswegs aus Schreibtischarbeit und Laboratoriumsbetrieb zusammen, die nur dem Kollegen verständlich sind; es erstreckt sich über ein viel weiteres Feld. Und dennoch: Erst wer mit den einschlägigen Dingen näher zu tun hat, kann ermessen, welche Fülle des Planens, welches Maß des Erfolges sich hier darstellt, und wie sehr alles aufgebaut ist unter dem Regulativ einer staatsbürgerlich aufrechten und großzügigen Gesinnung. Denn das Buch in seiner schlichten Diktion verlangt an so mancher Stelle einen kundigen Leser auch für das, was zwischen den Zeilen steht.

Man kann dem Werke nur wünschen, daß es unter den Physikern eine große Verbreitung findet, nicht zuletzt deshalb, weil von ihm eine starke, ermutigende Wirkung ausgeht, die wir heute wahrlich gebrauchen können. Fast ungläubig verweilt man bei der Lektüre so mancher Episode, die ohne viel Aufhebens bezeugt, welche Stellung der bedeutende deutsche Naturwissenschaftler und Techniker in der Welt einzunehmen vermochte, als noch seine Einzelleistung getragen war von der hohen Geltung seiner Nation — ein Zustand, den es wieder zu erreichen gilt. — Die Ausstattung des Bandes ist des bedeutenden Inhaltes würdig, das Abbildungsmaterial gut und geschickt gewählt.

Breslau. Dr. Paul Hahn.

E. Schrödinger, Über Indeterminismus in der Physik. Ist die Naturwissenschaft milieubedingt? Zwei Vorträge zur Kritik der naturwissenschaftlichen Erkenntnis. 8°. IV, 62 S. mit 5 Abb. im Text. Leipzig 1932. J. A. Barth. RM 3.60.

Der erste Vortrag, den Schrödinger im Juni 1931 vor dem Kongreß für philosophischen

Unterricht in Berlin hielt und den Referent mit anzuhören das Vergnügen hatte, behandelt die bekannte Tagesfrage der Physik in höchst origineller Weise in drei „Anmerkungen", die der Verfasser zum Indeterminismusproblem macht. In der ersten verweist er darauf, daß auch schon die klassische Auffassung, indem sie die Geschwindigkeit mit zu den Anfangsbedingungen rechnet, Anlaß zu Zweifelsfragen geben kann, da hiermit eigentlich der Zustand in zwei verschiedenen Augenblicken als bekannt vorausgesetzt wird. Es kann fraglich erscheinen, ob der von Newton eigens für diesen Zweck erfundene Grenzübergang zulässig ist. Die zweite Anmerkung weist darauf hin, daß schon die statistische Mechanik den Anlaß zum Zweifel an der strengen Kausalität hätte geben können, daß man aber auf Exners bereits 1918 veröffentlichte Anregungen nach dieser Richtung nicht eingegangen sei. Die dritte Anmerkung hebt hervor, daß alle Beobachtung an sich notwendig diskontinuierlichen Charakter trägt und daher jedes Experiment eine Frage an die Natur darstellt, auf die diese nur eine endliche (wenn auch evtl. sehr große) Zahl von Antworten geben kann. Es fragt sich, mit welchem Recht wir nun aus diskontinuierlichen Beobachtungen kontinuierliche „Bahnkurven" oder dgl. interpolieren. Überspannen wir nicht den Begriff der Bahnkurve usw., der selbst erst aus der Interpolation entspringt, wenn wir behaupten, er müsse auf beliebig kleine Räume und Zeiten anwendbar sein? Ergebnis: „Man muß nicht annehmen, daß unendlich gehäufte Beobachtung, die in Wahrheit nicht durchführbar ist, absolut determinieren würde."

Auch der zweite Vortrag bereitet dem Leser einen großen Genuß, er hebt in außerordentlich feiner und geistreicher Weise eine Reihe von sicher oder wahrscheinlich milieubedingten Zügen der heutigen Naturwissenschaft, speziell der Physik, hervor. Zunächst zeigt Schrödinger, daß es vielfach vom Zufall oder von allerlei historischen Verkettungen abhängt, ob und welche Beobachtungen von der Wissenschaft beachtet und verwertet werden. Dem Glauben gegenüber, daß aber zuletzt doch das Ganze des uns objektiv Gegebenen (der Natur) dabei drankommen müsse, erhebt Schrödinger einen m. E. freilich nicht sehr überzeugenden Einwand. Recht hat er aber sicherlich mit dem im zweiten Abschnitt gegebenen Hinweis auf das wechselnde Interesse an bestimmten Problemen. Im dritten zählt er dann als milieubedingte Züge an der heutigen Physik folgende auf: die „reine Sachlichkeit", das „Umsturzbedürfnis" (Vorliebe für Freiheit und Gesetzlosigkeit), den Relativitätsgedanken und die Invariantentheorie, die Methodik der Massenbeherrschung und die Statistik. Für den Physiker sind diese Ausführungen ein großer Gewinn; der Laie, speziell der „Geisteswissenschaftler", wird, wie ich fürchte, manches daraus schließen, was nicht in des Verfassers eigentlicher Absicht liegen kann. Es ist etwas gefährlich, solche Begriffe wie Relativität oder Invarianz, die in der Wissenschaft einen ganz präzisen physikalischen oder mathematischen Sinn haben, mit den populären oder philosophischen Begriffen, die mit dem gleichen Wort bezeichnet werden, in Parallele zu stellen, auch wenn dies in so vorsichtiger und absolut korrekter Weise geschieht, wie es bei einem solchen Autor selbstverständlich ist.

Bavink.

H. Zeise, Repertorium der physikalischen Chemie. Kl.-8°. VI u. 215 S. mit 48 Figuren. Leipzig u. Berlin. B. G. Teubner. Kart. RM 8.—

Ein Repertorium der physikalischen Chemie entspricht einem zweifellos vorhandenen Bedürfnis. Die Auswahl des Materials und die bei aller Kürze deutliche und korrekte Formulierung bedeuten allerdings eine Aufgabe von erheblicher Schwierigkeit. Format und Umfang des Buches von Zeise sind glücklich gewählt. Die Auswahl des Inhalts läßt die modernen Gebiete (Atomphysik usw.) hervortreten. Die ganze Tendenz des Werkes ist durchaus anerkennenswert. Daß es frei von Versehen sei, kann bei einer Erstauflage kaum erwartet werden. Einige der wichtigeren verbesserungsfähigen Stellen seien im Folgenden angeführt. S. 58 ist im Text die Definition der Molekularpolarisation irreführend (sollte ihre Dimension, cm^3, zur Verwechslung mit der Elektrostriktion geführt haben?). f_a von Ionen kann durchaus auch größer als 1 werden (S. 167 u.). S. 176 ff. ist die Bezeichnung der verschiedenen Konzentrationen nicht konsequent. Kohlensäure und Essigsäure sind keineswegs die schwächsten Säuren (S. 180, Z. 14 v. u.), ebensowenig wie Ammoniak und Wasser (!) die schwächsten Basen (ebenda). S. 183, Z. 8 v. o. ist die Funktion der Indikatoren nicht korrekt beschrieben. In Gl. (31a) darf der Aktivitätskoeffizient nicht stehen. S. 185 und 186 o. werden die Wirkungen der Ionenkräfte in wenig glücklicher Weise dargestellt. — Auch ungeachtet der angedeuteten Mängel, die ja bei einer Neuauflage leicht beseitigt werden können, wird das Buch verbreiteten Nutzen stiften können.

L. Ebert.

Angebote.

Geiger-Scheel, Handbuch

Band I bis XXIV, gebunden, wie neu, aus Privathand billig abzugeben. Angebote unter **Nr. 41** an **Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1,** Königstraße 2.

Junger akad. geb. Physiker

mögl. mit Dr.-Titel als Teilhaber gesucht für geophys. Institut (geophys. Lagerstättenuntersuchung). Tätigkeit im In- u. Auslande. 3000–4000 M. erforderlich. Angebote an Postfach 363 Magdeburg.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.